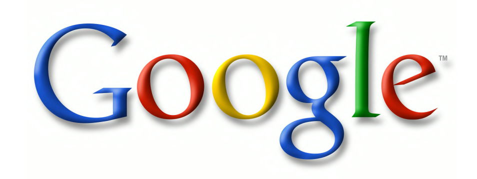
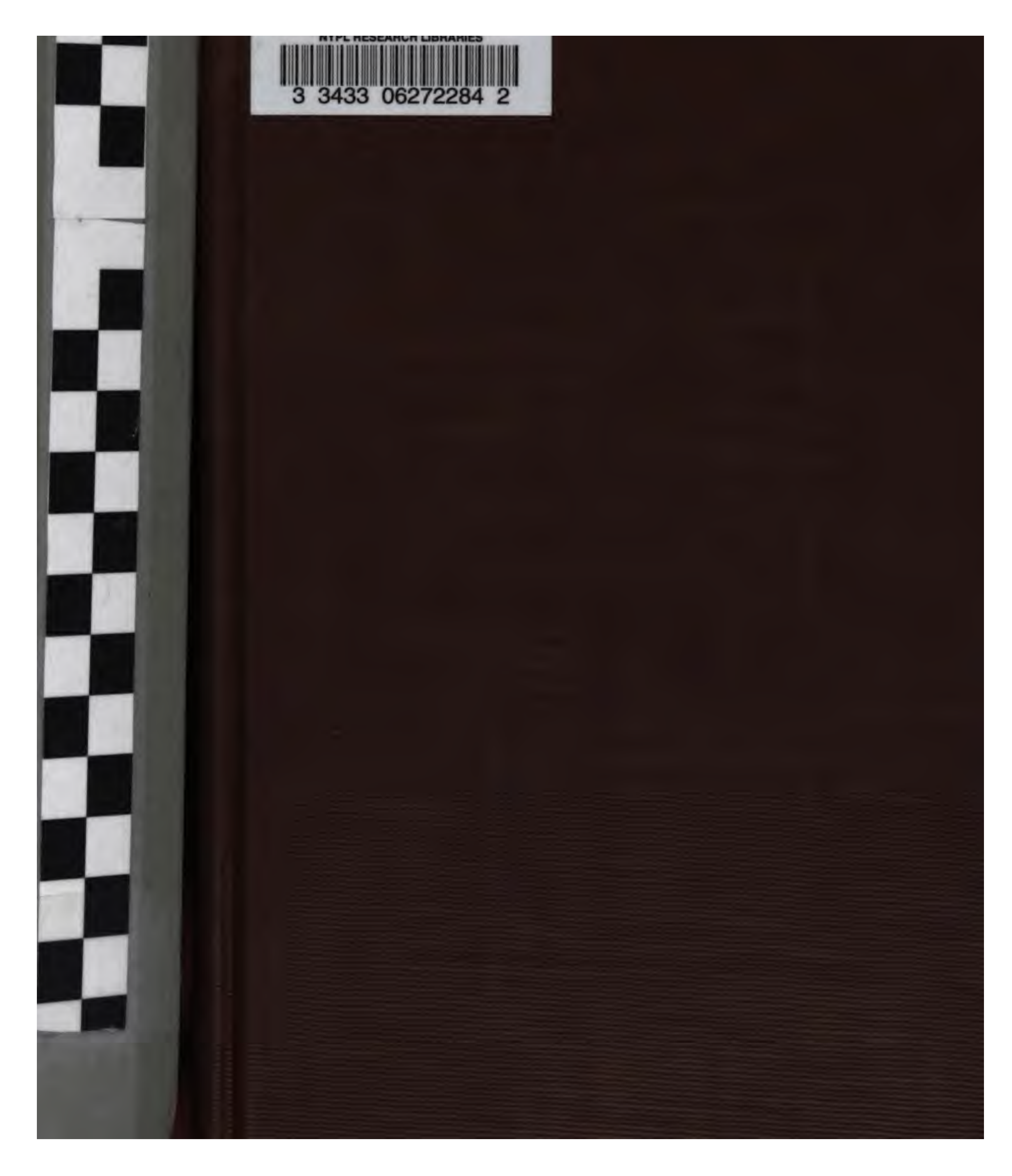



NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06272284 2

PAA
Annales



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1846.

A LEIPZICK,
CHEZ MICHELSEN.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

3

Troisième Série.

18

TOME DIX-HUITIÈME.

PARIS,
VICTOR MASSON,
Libraire des Sociétés savantes près le Ministère de l'Instruction publique,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 1.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1846.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE

SUR

LA PRÉCIPITATION DE L'OR A L'ÉTAT MÉTALLIQUE;

PAR M. BARRAL.

Objet de ce Mémoire.

Déterminer quelles sont toutes les conditions de la précipitation de l'or de ses dissolutions, à l'état métallique, en couche continue et adhérente, ou bien en couche discontinue et non adhérente, sur les différents métaux usuels, telle est la question dont je m'occupe dans ce Mémoire. Elle a déjà été traitée, en partie, dans le remarquable Rapport fait par M. Dumas, sur les procédés de dorure de MM. Elkington et de Ruolz (1), et dans l'intéressant et utile ouvrage où M. Becquerel a résumé, avec tant de soin, tous les principes et tous les faits qui constituent la science de l'électrochimie (2). On serait en droit de me taxer de

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XIII, page 998.

(2) *Éléments d'Électrochimie appliquée aux Sciences naturelles et aux Arts*, pages 319 et suivantes.

témérité, en me voyant aborder de nouveau un pareil sujet, si ces illustres savants n'avaient indiqué eux-mêmes les points douteux, les parties incomplètes, s'ils n'avaient ainsi préparé la voie où m'ont guidé les jalons posés par leur perspicacité. Ayant, d'autre part, accepté depuis trois ans la mission de prononcer comme expert sur les nombreuses contestations auxquelles ont donné lieu, entre les doreurs de Paris et les cessionnaires des brevets de MM. Elkington et de Ruolz, les nouveaux procédés de dorure et d'argenture par immersion et par la pile, j'ai regardé comme un devoir de chercher à dissiper les obscurités dont étaient environnées ces inventions à leur origine, et je pense rendre service aux industriels, aussi bien qu'être utile à la science, en publiant les résultats auxquels je suis parvenu. On comprendra probablement, sans que j'aie besoin d'insister à cette occasion, que ma position m'interdit complétement de toucher, dans ce Mémoire, à aucun des graves intérêts engagés dans la question industrielle. Je m'occupe donc uniquement de points purement théoriques, et je n'ai jamais songé à tirer parti, soit par des brevets, soit de toute autre manière, des faits que je livre à la publicité.

Un court exposé de l'état actuel de la dorure par immersion, et des faits qui ont précédé et accompagné son adoption par les doreurs au mercure, fera comprendre les problèmes qui étaient à résoudre, les recherches qu'il fallait tenter, les questions que j'ai résolues et celles que, malheureusement, j'ai laissées encore indécises.

De la dorure par immersion avant M. Elkington.

La dorure par immersion est, comme on le sait, fondée sur le principe général de la précipitation des métaux, de leurs dissolutions par d'autres métaux plus oxydables. On n'a pas attendu jusqu'à nos jours pour chercher à appliquer à l'industrie de la dorure cette loi, si bien mise en évidence par Bergmann, dans le cas de la précipitation du

cuivre sur le fer plongé dans du sulfate de cuivre, et de la dissolution du fer en proportion précisément équivalente à la quantité de cuivre déposé; seulement les conditions ordinaires d'une facile dissolution du métal plus oxydable se trouvaient absolument opposées à l'obtention d'une dorure régulière. Ces conditions sont parfaitement résumées par M. Becquerel (1) : « On a reconnu, dit-il, qu'il était » nécessaire que les dissolutions fussent un peu étendues et » légèrement acides, afin que le métal précipitant fût plus » facilement attaqué. L'excès d'acide libre de toute com- » binaison agit directement sur le métal actif ou précipi- » tant, et détermine un courant qui active la décomposi- » tion. » Il est évident que, dans le cas de la dorure, surtout lorsqu'il s'agit de recouvrir d'or des pièces travaillées, gravées ou ciselées avec soin, l'acide libre doit causer la détérioration des objets plongés dans la dissolution, altérer surtout les parties délicates, et s'opposer à ce que l'on fasse usage d'une méthode dont l'exécution est pourtant si facile. C'est déjà pour ces motifs que, vers la fin du siècle dernier, Baumé chercha à perfectionner le procédé par *voie humide*, employé par les horlogers pour dorer les rouages des montres; ce célèbre chimiste s'exprime, à cette occasion, de la manière suivante, dans son *Traité de Chimie expérimentale* (1) : « Si l'on plonge, dit-il, une lame » de fer bien décapée dans une dissolution d'or faite par » l'eau régale, l'or est précipité sous son brillant métal- » lique. Une partie reste appliquée à la surface du fer et le » dore. C'est la méthode qu'emploient les horlogers pour » dorer les pièces de cuivre et d'acier qui entrent dans le » mouvement de leurs montres. Ils plongent aussitôt les » pièces dans l'eau lorsqu'elles sont dorées, et ensuite on » les polit. Le fer, le cuivre, se dissolvant dans l'eau ré-

---

(1) *Électrochimie*, page 321.
(2) Édition de 1773, tome III, page 91.

» gale, en vertu de leur plus grande affinité avec cet acide,
» occasionnent la précipitation de l'or, qui s'applique à
» leur surface sous son brillant métallique. Mais, comme il
» est impossible d'avoir une dissolution d'or, suivant les
» procédés ordinaires, sans surabondance d'acide, l'acide
» excédant agit sur les petites pièces d'horlogerie, en dé-
» truit les vives arêtes et leur ôte la précision que l'ouvrier
» leur avait donnée. Pour remédier à cet inconvénient,
» j'ai imaginé de me procurer de la solution d'or parfaite-
» ment saturée, que j'ai fait employer avec succès par quel-
» ques horlogers, aux mêmes usages et de la même manière
» que nous venons de l'expliquer.

» Voici comment j'ai préparé cette dissolution : Je fis
» dissoudre 2 gros d'or dans une suffisante quantité d'eau
» régale; je fis évaporer cette dissolution jusqu'au point
» de cristallisation; j'obtins des cristaux d'or, je les fis bien
» égoutter sur du papier gris, et quand ils furent à peu
» près secs, je les fis dissoudre dans de l'eau distillée. J'ob-
» tins par ce moyen une dissolution parfaitement saturée
» de ce métal, et qui contenait le moins d'acide possible.
» Cette dissolution attaque, par ce moyen, très-légèrement
» les pièces délicates d'horlogerie, et seulement pour ap-
» pliquer l'or à leur surface. Lorsque ces pièces sont suffi-
» samment dorées, il faut, ainsi que dans le procédé ordi-
» naire, les laver dans de l'eau en les agitant. On obtient
» ainsi une dorure plus belle, plus brillante, qui ne laisse
» pas de petits points noirs non dorés, comme cela arrive
» par la méthode ordinaire. »

Ce perfectionnement de Baumé, consistant uniquement à employer du perchlorure d'or aussi neutre que possible, opération délicate et peu manufacturière, ne satisfit nullement les industriels, et la dorure au trempé ou par voie humide tomba presque dans l'oubli. Cet insuccès s'explique avec une grande facilité. Pour 1 équivalent d'or précipité sur les pièces à dorer, il y avait effectivement 3 équiva-

lents de cuivre dissous, en admettant la formation du bichlorure de cuivre, car on avait la réaction

$$Au^2Cl^3 + 3Cu = 3CuCl + Au^2.$$

En admettant la formation du protochlorure de cuivre, on aurait eu

$$Au^2Cl^3 + 6Cu = 3Cu^2Cl + Au^2.$$

Dans tous les cas, une aussi grande quantité de cuivre enlevée à des objets délicats les détériorait de manière à rendre leur usage pour ainsi dire impossible.

Procédé de M. Elkington.

Il est évident que si l'on parvenait à enlever ou au moins à mettre hors d'état d'agir, sur les pièces plongées dans la dissolution d'or, l'excès d'acide dont l'action corrosive empêche le dépôt du métal précieux d'être bien continu, bien adhérent au métal usuel, et de communiquer à ce dernier l'inaltérabilité du premier, le problème cherché par Baumé serait résolu. Malgré les nombreux travaux effectués, depuis la fin du siècle dernier, sur les sels d'or, il faut arriver jusqu'au mois d'octobre 1836, pour trouver la réponse à cette question : Comment neutraliser une portion de l'acide du perchlorure d'or? C'est à cette époque que M. Elkington prit, en Angleterre et en France, des brevets pour l'invention du bain d'or au bicarbonate de potasse. Avant M. Elkington, on savait qu'en ajoutant un grand excès d'alcali à une solution d'or dans l'eau régale, tout l'or restait en dissolution. Macquer (1), Proust (2), Duportal et Pelletier (3), Pelletier (4) et plusieurs autres chimistes, dans des travaux plus récents, avaient constaté ce fait par plu-

---

(1) *Dictionnaire de Chimie*, édition de 1789.

(2) *Journal de Physique*, tome LXII, page 135 (1806).

(3) *Journal général de Médecine de Sédillot*, tome XL, page 274 (1811).

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XV, pages 1 et suivantes (1820).

sieurs expériences, mais aucun d'eux n'avait songé à se servir de cette dissolution pour précipiter l'or sur les métaux usuels, en couche continue et adhérente, c'est-à-dire pour dorer : aussi c'est l'usage qu'en a fait M. Elkington pour remplacer la dorure au mercure et obtenir des produits nouveaux, c'est-à-dire tous les bijoux légers dont la délicatesse ne résistait pas à l'action corrosive de l'amalgame, qui constitue son invention.

L'attention des chimistes français a été d'abord appelée sur la dorure au trempé, par M. Berzelius, qui, dans son Rapport annuel pour 1839, a cité les expériences faites à Berlin, par M. Schubart (1), pour vérifier la bonté du nouveau procédé. La Note de M. Berzelius, dont on ne traduisait pas encore annuellement en français les savants Rapports, a été jointe, par M. de la Rive, à son beau Mémoire sur la dorure électrochimique de l'argent et du laiton (2). C'est seulement quelque temps après, que MM. Wright et Elkington ont présenté, à l'Académie des Sciences (3), la Note sur laquelle porte, en partie, le Rapport de M. Dumas, qui a fait faire un si grand pas à l'industrie de la dorure.

Dans ses expériences, M. Schubart a étendu à plusieurs métaux le procédé employé plus spécialement, par M. Elkington, pour la dorure du cuivre, et il a modifié en quelques parties ce procédé. Nous nous occuperons d'abord de la dorure telle qu'on la pratique journellement, d'après les brevets de M. Elkington. On n'a pas expliqué, d'une manière complétement satisfaisante, les circonstances de l'opération que nous allons résumer, en quelques mots, pour le besoin de la discussion à laquelle nous voulons soumettre les diverses théories qui ont été successivement proposées.

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, tome XI, page 339.

(2) *Bibliothèque universelle de Genève*, tome XXV, page 407, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXIII, page 412 (1840).

(3) *Comptes rendus*, tome XIII, page 636 (20 septembre 1841).

Il y a quatre opérations distinctes dans la dorure par immersion : *Préparation du bain, préparation des bijoux, immersion* ou *dorure*, et *mise en couleur*. La mise en couleur se pratique pour donner à l'or déposé plus de brillant et d'éclat, et assurer la conservation de la beauté des produits; elle n'est point particulière au mode de dorure dont nous nous occupons : nous la laisserons complétement de côté. Nous ne parlerons de la préparation du bain que pour nous rendre compte de la manière dont peuvent agir les divers ingrédients qui le constituent, au moment de l'immersion ou de la dorure, opération qui attirera surtout notre attention; nous dirons ensuite quelques mots de la préparation des bijoux, pour constater l'influence qu'elle exerce, d'après la manière dont on l'effectue.

Préparation du bain.

Pour préparer le bain, on dissout l'or dans l'eau régale, et l'on évapore la dissolution de manière à chasser la plus grande partie de l'acide superflu. On fait chauffer, dans une marmite de fonte dorée parce qu'elle a reçu un vieux bain épuisé, une quantité d'eau égale à 200 fois le poids de l'or employé; on prend une quantité de bicarbonate de potasse égale à 60 fois le poids de l'or; on en fait dissoudre la moitié dans la marmite de fonte, et jette, portion par portion, l'autre moitié dans une capsule où l'on a versé le chlorure d'or : il se produit une vive effervescence, après laquelle on vide tout le contenu de la capsule dans la marmite. On laisse la liqueur, qui est alors jaune, bouillir durant deux heures, en ayant soin de remplacer par de l'eau chaude l'eau perdue par l'évaporation. Pendant cette ébullition, le bicarbonate se change à peu près entièrement en sesquicarbonate, et la liqueur prend une teinte verte. C'est alors que l'on plonge dans le bain les bijoux; la dorure s'applique en quelques secondes, une portion du cuivre des pièces se dissolvant pour remplacer l'or déposé à leur sur-

face, et la liqueur prend une teinte bleue. Avant l'immersion des bijoux et pendant tout le temps que s'effectue la dorure, il se précipite une poudre noire, qui reste en suspension tant que dure l'ébullition, et se rassemble au fond du bain quand on le laisse reposer.

Explication de la dorure par le bain alcalin de M. Elkington.

MM. Wright et Elkington ont expliqué la faculté merveilleuse que possède le bain précédent, de donner un dépôt d'or à la surface des bijoux de cuivre, par une réduction que subirait le perchlorure d'or, très-peu propre à la dorure. Ce perchlorure se changerait, quoique lentement et difficilement, en protochlorure d'or, afin qu'il pût se former du protochlorure de cuivre, par suite de l'échange des métaux, d'après la loi de Bergmann. A cette occasion, M. Dumas s'est exprimé en ces termes : « D'après ses pro- » pres essais, votre Commission est disposée à croire que » l'opinion de MM. Wright et Elkington est fondée; elle » regarde donc le liquide employé à la dorure par voie » humide, comme essentiellement formé d'une combinai- » son de protochlorure d'or et de chlorure de potassium » dissoute dans un liquide très-chargé de carbonate et » même de bicarbonate de potasse. Bien entendu qu'on » pourrait envisager la liqueur comme renfermant du prot- » oxyde d'or dissous dans la potasse, et supposer tout le » chlore à l'état de chlorure de potassium. » Cette explication a été contestée par M. Figuier, dans le remarquable Mémoire qu'il a publié sur les combinaisons oxygénées de l'or, le pourpre de Cassius et l'or fulminant (1).

Le travail de ce jeune chimiste ayant une grande importance, non-seulement à cause des curieux renseignements qu'il a publiés sur les combinaisons oxygénées de l'or, mais

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XI, page 342.

encore par la discussion approfondie à laquelle l'a soumis M. Berzelius dans son Rapport sur les progrès de la chimie en 1844, nous ne pouvons négliger son opinion, même en présence de la haute approbation donnée par une Commission de l'Académie à l'opinion contraire : « On ne peut » point admettre que l'agent de la dorure soit le protoxyde » d'or, dit M. Figuier. En effet, ce composé se précipite à » mesure qu'il est produit ; car le précipité noir-violet qui » se rassemble au fond des vases est précisément du prot- » oxyde d'or, et non pas de l'or métallique, comme on l'a- » vait cru jusqu'ici. Ce composé n'entre donc pour rien » dans la dorure. D'ailleurs, si l'on examine les bains en » activité, on peut en retirer l'or à l'état de tritoxyde. Il » suffit, pour cela, de saturer exactement le liquide alcalin » par un acide, ou bien de le précipiter par le chlorure de » barium, et de reprendre le précipité par l'acide nitrique » qui laisse l'acide aurique libre. L'agent réel de la dorure » est donc le tritoxyde d'or dissous dans la potasse. Mais » comment agit cet aurate de potasse ? N'est-ce pas en subis- » sant, à la température de l'ébullition, le dédoublement » que j'ai admis, et fournissant un dépôt de protoxyde d'or » avec production d'un nouvel acide oxygéné de l'or d'une » instabilité remarquable, et, dès lors, éminemment pro- » pre à déposer de l'or à la surface du cuivre plongé dans » ces liqueurs ? La présence du cuivre dans ce liquide hâte- » rait et provoquerait, pour ainsi dire, cette transforma- » tion qui est très-lente dans les cas ordinaires, et le cuivre, » s'emparant de l'oxygène abandonné par le nouvel acide » décomposé, se dissoudrait dans la liqueur pendant que » l'or réduit se précipite à sa surface. »

Pour décider entre ces deux théories opposées, nous avons eu recours à l'expérience directe, le tribunal le plus compétent auquel il soit possible d'appeler de tous les raisonnements humains.

Remarquons d'abord que la dissolution d'or se trouve

précisément dans un état absolument contraire à l'état ordinaire des dissolutions d'où l'on veut précipiter un métal moins oxydable par un métal plus oxydable. Nous avons rappelé en commençant, et d'après M. Becquerel, qu'on s'arrangeait généralement afin d'activer la réaction, de manière à avoir des dissolutions un peu étendues et légèrement acides; dans le cas actuel, la dissolution est fortement alcaline et fortement chargée de sels, circonstances de nature à empêcher le cuivre des bijoux d'être rapidement et profondément attaqué. Déterminer quelle est réellement la quantité de cuivre qui se trouve avoir remplacé, dans le bain, l'or déposé à la surface des bijoux, nous a semblé être le meilleur moyen de résoudre la question de savoir à quel état l'or se trouvait au moment de sa précipitation. Avant de faire l'expérience, nous avons tenu compte de l'observation de M. Becquerel (1) relative à la petite quantité de cuivre qui existe dans un bain usé, circonstance pouvant provenir de ce que ce métal se trouverait être, vers la fin de l'opération, entraîné par l'or qui se dépose, et donnerait une couleur rouge à la dorure. Nous avons fait un bain avec 15 grammes d'or que nous avons attaqués par de l'eau régale; nous avons versé le chlorure formé dans une dissolution de 900 grammes de bicarbonate de potasse dans 3 litres d'eau du canal de l'Ourcq, pour nous mettre dans les circonstances ordinaires où s'opère la dorure dans les ateliers de M. Christofle, cessionnaire des brevets de M. Elkington, et que M. Figuier avait observées. Nous avons opéré dans une capsule de porcelaine, et avons doré seulement de 3 à 4 kilogrammes de bijoux de cuivre. Alors nous avons laissé reposer le bain; il s'est rassemblé au fond un précipité noir-violacé, nous avons décanté et obtenu une liqueur du poids total de 2249 grammes. Le précipité a été bien lavé à l'eau distillée, et ensuite desséché dans une étuve

(1) *Électrochimie,* page 332.

à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il ne perdit plus de poids; il s'est trouvé peser 8gr,029.

Les eaux de lavage de ce précipité ont été évaporées à siccité, le résidu sec a été calciné dans un creuset d'argent; quand on a pris par l'eau, il s'est séparé une poudre noire qui a été lavée et passée à la moufle avec du borax; on a eu un bouton d'or pesant 0gr,473.

Nous avons recherché la quantité d'or restée en dissolution dans la liqueur, d'abord en en soumettant 50 grammes au même traitement que les eaux de lavage. Nous l'avons aussi recherchée en saturant la liqueur par de l'acide chlorhydrique, et y faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré, ce qui nous a donné l'or et le cuivre dissous à l'état de double sulfure. Ce sulfure, calciné et traité convenablement par l'acide nitrique, nous a donné l'or à l'état métallique, et le cuivre est resté en dissolution. L'or a été recueilli sur un filtre et passé à la moufle; le cuivre a été précipité par la potasse. Nous avons encore employé une troisième méthode d'analyse, consistant à neutraliser une portion de la liqueur par de l'acide chlorhydrique, à la traiter par du sulfate de protoxyde de fer qui a réduit l'or; l'or a encore été filtré, lavé et passé à la moufle. Le cuivre a été obtenu en faisant passer le fer en excès au maximum d'oxydation par l'ébullition avec de l'acide nitrique, en le précipitant par de l'ammoniaque qui a dissous le cuivre; celui-ci, à son tour, a été obtenu à l'état de sulfure et dosé à l'état d'oxyde.

Ces trois modes d'analyse nous ont donné les résultats suivants pour tout l'or dissous:

	gr
Premier mode..........	10,120
Deuxième mode.........	10,705
Troisième mode.........	10,570
Moyenne......	10,465

Ce résultat, rapproché du poids de 8gr,029 que pèse le précipité retrouvé au fond du bain, démontre déjà, d'une

manière bien manifeste, que M. Figuier s'est trompé en regardant comme étant du protoxyde d'or pur le précipité noir-violet qu'il a vu, comme nous, se rassembler au fond des vases; car, dans cette hypothèse, un bain ayant déjà doré, contiendrait ensuite plus d'or qu'on n'y en aurait mis pour le composer.

D'autre part, ce précipité noir, attaqué par l'acide nitrique, a donné une assez vive effervescence d'acide carbonique, s'est dissous en grande partie; mais dans la liqueur il ne s'est pas retrouvé la moindre trace d'or. Nous avons obtenu :

	gr
Partie insoluble........	2,144
Partie soluble..........	5,885
Total......	8,029

En traitant à la moufle par du borax $0^{gr},535$ de la partie insoluble d'un noir-violet foncé, nous avons trouvé un bouton d'or de $0^{gr},124$; il en résulte donc que, dans les $8^{gr},029$ du précipité du fond du bain, il n'y a que $0^{gr},497$ d'or.

Ainsi, en résumé, nous avons retrouvé :

	gr
Dans la liqueur........................	10,465
Dans les eaux de lavage du précipité......	0,473
Dans le précipité........................	0,497
Total.............	11,435
Le bain contenait d'abord................	15,000 d'or.
Il y avait donc eu d'employé à la dorure..	3,565

La recherche du cuivre, faite dans la liqueur et dans la partie soluble du précipité, nous a donné :

	gr
Cuivre de la liqueur........	0,945
Cuivre du précipité.........	0,213
Total.......	1,158

Si l'on calcule l'équivalent en or de cette quantité de cuivre, on a

$$395,69 : 1243,01 :: 1,158 : x = 3^{gr},637.$$

Ce résultat s'accorde trop bien, surtout quand on considère les difficultés qu'il y a rendre rigoureuse une opération industrielle, avec la quantité d'or $3^{gr},565$ employée à dorer, pour qu'il ne soit pas évident pour tous les chimistes que, quand il s'est déposé Au^2, il s'est dissous Cu^2.

Dès ce moment il est évident que l'agent de la dorure peut être le protochlorure d'or, dans le cas où il se formerait du protochlorure de cuivre; car on a la réaction

$$Au^2Cl + 2Cu = Cu^2Cl + Au^2.$$

Si le chlorure d'or ou l'oxyde d'or intermédiaires étaient connus, nous n'hésiterions pas à dire que c'est nécessairement à ce deutochlorure d'or Au^2Cl^2 qu'est due la dorure: alors toutes les réactions s'expliquent facilement; on a

$$Au^2Cl^2 + 2Cu = 2CuCl + Au^2.$$

Peut-être les résultats précédemment obtenus seraient-ils alors une probabilité de plus en faveur de l'acide aureux qu'admettraient volontiers tous les chimistes.

Le perchlorure d'or, l'aurate de potasse et, à plus forte raison encore, l'acide peroxygéné imaginé par M. Figuier, exigeraient qu'on pût retrouver, dans la liqueur ou le précipité, des quantités de cuivre une fois et demie, deux fois ou trois fois plus considérables. On comprendra aussi l'avantage du nouveau procédé sur le procédé perfectionné par Baumé, dont nous avons parlé : dans ce dernier cas, les pièces *trempées* cédaient beaucoup trop de cuivre pour qu'on pût obtenir une dorure commerciale. Enfin il n'est pas plus difficile de concevoir pourquoi le chlorure double d'or et de potassium, $ClK + Au^2Cl^3$, est impropre à la dorure par immersion; ce sel n'agirait qu'à la manière du perchlorure d'or simple, c'est-à-dire dissoudrait trop de cuivre.

Avant d'aller plus loin, je donnerai la composition complète du précipité noir-violet regardé par M. Figuier comme de l'oxyde d'or, et que d'autres chimistes avaient dit être

simplement de l'or métallique. J'ai constaté, par une analyse trop facile pour la détailler ici, qu'il renfermait :

Carbonate de chaux..........	CaO......	2,082 trouvé.	3,690
	CO^2......	1,608 calculé.	
Carbonate de cuivre hydraté..	CuO.....	0,267 trouvé.	0,367
	CO^2......	0,070 calculé.	
	$2HO$	0,030 calculé.	
Pourpre de Cassius.........	Au........	0,497 trouvé.	2,144
	HO........	0,153 trouvé.	
	SnO^2.	1,494 trouvé.	
Chlorure de potassium......	Cl.........	0,859 trouvé.	1,816
	K.........	0,957 calculé.	
		Total............	8,017
		Poids avant l'analyse.......	8,029

La présence des différents corps retrouvés par l'analyse ne doit nullement étonner ; le carbonate de chaux provient sans doute tant de la chaux dissoute dans les eaux dont on s'est servi que de celle qui était renfermée accidentellement dans le bicarbonate de potasse employé. C'est à ce sel, qui se précipite dès que l'acide carbonique en excès est à peu près chassé, que l'on doit le précipité noirci par un peu d'or, qui se forme même avant toute dorure. Le chlorure de potassium est dû probablement à un lavage incomplet, fait seulement à l'eau froide, quoique prolongé très-longtemps. La seule circonstance curieuse que l'analyse ait dévoilée, c'est la présence d'une quantité notable de pourpre de Cassius ; mais cette circonstance ne doit nullement étonner : on sait, depuis longtemps, que l'étain agit sur les dissolutions d'or. Quelques anciens chimistes ont décrit le produit de cette réaction sous le nom d'*oxyde d'or par l'étain*, et M. Figuier a constaté par l'analyse, dit-il dans son Mémoire, que ce produit est identique au pourpre de Cassius. Or les bijoux de cuivre que l'on dore dans l'industrie par le bain de M. Elkington sont tous soudés à l'étain ; les soudures ne se dorent pas ou se dorent mal, mais elles n'en agissent pas moins sur le bain, et c'est ainsi que

la poudre noire-violette que les doreurs appellent *une boue*, et sur laquelle on avait, jusqu'à présent, des opinions si diverses parce qu'on ne l'avait pas encore soumise à l'analyse, se trouve renfermer du pourpre de Cassius (1).

Quelle transformation subit le perchlorure d'or dans la dorure par immersion?

Maintenant que nous avons démontré que l'agent de la dorure n'est pas le perchlorure d'or, et que nous avons fait voir quels avantages il en résultait, non pas pour une abondante précipitation d'or, mais pour l'obtention d'une couche d'or bien uniforme sans détérioration des bijoux, il nous reste à examiner si c'est au protochlorure d'or qu'est due la dorure, si ce dernier sel existe bien réellement dans le bain, et comment alors il s'y formerait, ou bien s'il se produit seulement dans l'acte même de la dorure.

M. Dumas a admis que l'ébullition de la liqueur que les doreurs font durer deux heures a précisément pour objet de faciliter la réduction du perchlorure d'or exercée par des matières organiques contenues dans le bicarbonate de potasse du commerce. « Ce sel renferme presque toujours, dit » cet illustre chimiste, des traces de substances organiques » capables de réduire le perchlorure d'or à l'état de proto- » chlorure. Quand le bicarbonate de potasse est trop pur, » quand ces matières organiques manquent, l'opération ne » réussit donc qu'avec difficulté, tandis que la présence de

(1) Cette circonstance m'ayant conduit à préparer et analyser une certaine quantité de pourpre de Cassius, j'ai eu l'occasion de reconnaître que la formule admise par M. Figuier, par suite de deux erreurs de calcul, pour représenter ce composé, était fausse; je crois qu'il n'est plus permis d'hésiter, depuis les remarques faites par M. Berzelius dans son Compte rendu pour 1844, à adopter la formule

$$SnO^2\,Au^2O + SnO^2\,SnO + 4HO,$$

que mes recherches m'avaient démontrée. La Note de M. Berzelius m'ayant devancé, je supprime mon travail sur ce sujet.

» ces mêmes matières la rend très-aisée à conduire. Du
» reste, l'acide sulfureux, l'acide oxalique, le sel d'oseille
» et bien d'autres matières organiques ou minérales peu-
» vent jouer ce rôle, et rien n'empêche de les ajouter au
» liquide peu à peu, jusqu'à complet retour de l'or à l'état
» inférieur de chloruration. »

D'un autre côté, M. Becquerel, adoptant complétement l'opinion précédente, voit dans la manière même dont est pratiquée dans les ateliers la dorure par immersion, une confirmation pleine et entière de cette manière de voir. « Quand on
» traite, à l'aide de l'ébullition, dit M. Becquerel, la liqueur
» Elkington avec une matière organique, telle que l'acide
» tartrique, l'acide oxalique, la sciure de bois, etc., etc.,
» la liqueur se trouble, et l'or finit par être précipité en-
» tièrement, comme on devait s'y attendre d'après les réac-
» tions connues des matières organiques sur les sels d'or;
» mais, avant que le précipité s'opère, le deutochlorure
» d'or, s'il en existe encore dans le bain, se change en
» protochlorure, composé qui est éminemment propre à la
» dorure. Il est permis de croire, d'après cela, que les par-
» celles excessivement ténues de sciure qui adhèrent à la
» surface des pièces décapées, après avoir été séchées à la
» sciure, et qu'un second décapage, moins fort que le pre-
» mier, n'enlève pas toujours entièrement, aident à la dé-
» composition de l'aurate alcalin, et peuvent servir ainsi à
» favoriser la dorure. »

Cependant une objection subsiste, c'est celle qu'a faite M. Figuier, et que nous avons rapportée plus haut; l'expérience lui a démontré qu'on peut retirer l'or à l'état de tritoxyde des bains en activité. En opérant comme l'indique ce jeune et savant chimiste, c'est-à-dire en saturant exactement le liquide alcalin par un acide, ou bien en le précipitant par le chlorure de barium et reprenant le précipité par l'acide nitrique, nous avons obtenu effectivement une assez grande quantité d'acide aurique libre. Cette circon-

stance nous conduit à penser que ce n'est que peu à peu et à mesure que la dorure se fait, que la réduction de l'or se produit. Dans ce cas, les matières organiques dont parle M. Dumas, d'après MM. Wright et Elkington, peuvent bien jouer leur rôle habituel, c'est-à-dire réduire l'or quand elles se rencontrent dans les bains; mais elles ne sont nullement essentielles pour l'obtention d'une bonne dorure : il en est de même du séchage à la sciure de bois, dont parle M. Becquerel. Ainsi, en opérant avec des matières entièrement pures, et supprimant le séchage à la sciure, c'est-à-dire en dorant immédiatement après le premier décapage, nous avons obtenu une excellente et prompte dorure. Les doreurs ont pris l'habitude de faire deux décapages, parce qu'après le recuit et le dérochage des pièces, il faut beaucoup de soin pour bien nettoyer les surfaces et les rendre bien nettes, bien neuves et bien brillantes; il y aurait beaucoup de temps perdu pendant lequel le bain serait inutilement en ébullition, s'il fallait attendre que le passeur à l'eau-forte livrât les bijoux pièce à pièce.

Le passeur à l'eau-forte met souvent une journée entière à décaper les bijoux, tandis que le doreur les trempe tous vers le soir, dans l'espace de moins d'une heure, dans le bain où ils se dorent en quelques secondes. A mesure que chaque pièce est décapée, on la sèche avec de la sciure de bois chaude, afin de pouvoir la conserver suffisamment propre. Au lieu de les sécher, on pourrait laisser les bijoux immergés dans l'eau, et ils se conserveraient également. Le second décapage qui se fait dans des mélanges d'acide sulfurique et d'acide nitrique, auquel on ajoute du sel marin pour donner le *mat*, ne se trouve être nécessaire que pour remettre les surfaces dans une sorte d'état naissant, les raviver, enlever la couche infiniment mince d'oxyde de cuivre qui peut-être s'est formée depuis le premier décapage. L'ébullition du bain d'or, prolongée pendant deux heures, ne joue non plus d'autre rôle que de laisser le

temps à l'acide carbonique du bicarbonate de potasse de se dégager, et le temps à ce sel de se changer en sesquicarbonate. Cela est tellement vrai, qu'un bain fait avec du carbonate simple ou du sesquicarbonate est bon à employer au bout de quelques instants d'ébullition.

Le terrain étant ainsi déblayé de toutes les idées imaginées pour expliquer le phénomène de la réduction hypothétique de l'or de l'état maximum à l'état minimum de chloruration avant la dorure, nous croyons pouvoir faire voir, sans aucune difficulté, comment il arrive que le perchlorure d'or du bain Elkington se change momentanément en protochlorure, pour que celui-ci cède son or en produisant un chlorure de cuivre de composition atomique équivalente; ou bien encore, comment il peut se faire que du perchlorure d'or, au milieu d'un excès de carbonate de potasse, donne du protochlorure de cuivre en laissant de l'or se précipiter à la place du cuivre entré en dissolution. Nous ne nions pas, nous le répétons, que les circonstances invoquées plus haut ne puissent jouer un certain rôle; mais nous prétendons que ce rôle est accessoire et nullement essentiel, l'expérience nous l'ayant surabondamment prouvé.

On sait que du chlore passant à travers une dissolution de potasse ou de carbonate de potasse donne naissance à du chlorure de potassium et à de l'hypochlorite de potasse, ou bien à du chlorate de potasse; c'est précisément ce qui arrive lors de la dorure. Pour 1 équivalent d'or qui se précipite, 3 équivalents de chlore sont mis en liberté; 1 ou bien 2 de ces 3 équivalents s'emparent de 2 équivalents de cuivre, comme le démontre l'analyse que nous avons citée plus haut, et le reste du chlore réagit sur le carbonate de potasse, dont on comprend dès lors le rôle important. C'est ce qu'expliquent nettement les formules suivantes.

Dans le cas de protochlorure de cuivre, on aurait

$$Au^2Cl^3 + 2KO + 2Cu = Cu^2Cl + ClK + ClOKO + Au^2,$$

ou bien, en adoptant la formation du bichlorure de cuivre,

ce qui est assez probable, à cause de la teinte bleue de la liqueur,

$$2\,Au^2Cl^3 + 2\,KO + 4\,Cu = 4\,CuCl + ClK + ClOKO + 2\,Au^2.$$

Au lieu d'hypochlorite de potasse, il se forme bientôt du chlorate de potasse, et l'on a

$$3\,Au^2Cl^3 + 6\,KO + 6\,Cu = 3\,Cu^2Cl + 5\,ClK + ClO^5KO + 3\,Au^2,$$

ou bien

$$6\,Au^2Cl^3 + 6\,KO + 12\,Cu = 12\,CuCl + 5\,ClK + ClO^5KO + 6\,Au^2.$$

Ces considérations théoriques ont acquis, à nos yeux, une nouvelle valeur d'une expérience qui nous a complétement réussi et qu'elles nous ont indiquée. Le bain, tel que le compose M. Elkington, contient évidemment, en admettant notre explication du phénomène de la dorure, un grand excès de potasse dont on ne comprenait pas l'utilité jusqu'à présent. Chaque jour on composait un bain nouveau avec une nouvelle quantité de potasse, et l'on se contentait d'extraire l'or restant dans le bain ancien pour le redissoudre de nouveau, sans songer d'utiliser la potasse excédante. Aujourd'hui, d'après nos conseils, dans les ateliers de M. Christofle, un bain sert un grand nombre de fois; on ajoute au bain de la veille du perchlorure d'or, jusqu'à ce qu'enfin il ne contienne plus de carbonate de potasse, mais seulement du chlorure et du chlorate de potasse, comme l'analyse nous l'a prouvé; alors on le rend de nouveau efficace en y remettant du bicarbonate de potasse. Sans la présence de la potasse, 1 équivalent de chlore en excès agit, non-seulement sur le cuivre, mais encore sur l'or déposé, et c'est ce qui empêche la dorure par le chlorure d'or Au^2Cl^3 et par le chlorure double d'or et de potassium $ClK + Au^2Cl^3$.

De l'épaisseur de la couche d'or déposée.

Sans doute, comme le dit M. Becquerel, les effets produits dans le cas de la dorure par voie humide, et plus géné-

ralement dans le cas de la précipitation d'un métal de ses dissolutions par un autre métal plus oxydable, « sont dus en » partie aux affinités, en partie à l'action électrochimique » provenant du courant résultant du contact du métal pré- » cipitant et du métal précipité, et de l'action chimique » concomitante. » Cette observation si juste du plus illustre électricien de nos jours nous a conduit à penser qu'il serait possible de s'arranger de manière à augmenter la quantité du métal précipité sans accroître la proportion du métal entrant en dissolution; en d'autres termes, il nous a semblé que, si l'on faisait concorder l'action chimique avec l'action électrique, que si l'on profitait du courant développé nécessairement par l'action chimique dans la dorure par immersion, on pourrait déposer beaucoup plus d'or sur les bijoux, sans que pour cela ceux-ci abandonnassent plus de cuivre. Nous avons réussi au delà de tous nos désirs.

Notre point de départ se trouve dans le Rapport de M. Dumas. D'après des expériences d'essai, faites par M. d'Arcet sur des dorures, soit au mercure, soit par voie humide, exécutées par des doreurs de profession, M. Dumas fut conduit à dire : « La meilleure dorure par voie hu- » mide ayant fixé $0^{gr},0422$ d'or par décimètre carré, et la » plus pauvre au mercure en ayant pris $0^{gr},0428$, on voit » que la dorure par voie humide arrive à peine, dans le » cas le plus favorable, au degré d'épaisseur que la plus » mauvaise dorure au mercure est obligée d'atteindre. » Nous avons cru d'abord que si les doreurs, qui avaient exécuté les pièces analysées par M. d'Arcet, avaient laissé séjourner ces pièces plus longtemps dans le bain, ils auraient obtenu une couche d'or plus épaisse. L'expérience nous a seulement prouvé que ces industriels n'avaient pas obtenu l'épaisseur maximum qu'il est possible d'atteindre par la dorure par voie humide ; car, par une immersion de trois quarts d'heure nous avons fait déposer sur une feuille de clinquant bien décapé, $0^{gr},075$ par décimètre carré ; par

une immersion plus longtemps prolongée, nous n'avons pas pu obtenir un dépôt plus épais. Cependant M. Becquerel est arrivé à un résultat plus élevé, car il a obtenu (1) $0^{gr},121$ dans les recherches qu'il a entreprises sur l'influence du décapage, et où il a démontré que les *lames décapées avec le plus de soin sont précisément celles qui prennent le moins d'or.* Ce principe est le second terme de nos recherches.

D'une part, sur une surface bien décapée, on ne dépose par l'immersion qu'une couche d'or très-mince, évidemment parce que l'or déposé se trouvant en couche bien continue, bien adhérente, le cuivre recouvert ne peut plus se dissoudre, parce qu'encore, ainsi que nous l'avons établi plus haut, il ne se précipite Au^2 qu'autant qu'il se dissout Cu^2.

D'autre part, sur une surface mal décapée, mais cependant recuite et dérochée afin qu'elle ne soit pas préservée de l'action chimique par une couche de matière grasse, on dépose par immersion une couche d'or dont l'épaisseur n'a, pour ainsi dire, pas de limite, parce que l'or déposé se trouvant en couche discontinue et souvent non adhérente, le cuivre non recouvert peut se dissoudre, et qu'il se précipite Au^2 tant qu'il y a Cu^2.

Cette dernière action chimique continue peut donner un courant galvanique constant au moyen duquel il est possible de décomposer la dissolution d'or, et de porter l'or sur une lame parfaitement décapée, mise en relation avec la pièce mal décapée. La première devient le pôle négatif, tandis que la lame mal décapée constitue le pôle positif de l'élément voltaïque formé. De cette façon, on peut dorer à toute épaisseur par immersion.

Il suffit, en résumé, de plonger en même temps du cuivre décapé et du cuivre mal décapé, reliés par un fil de cuivre, dans le bain Elkington. Le second cuivre donne

---

(1) *Électrochimie*, page 329.

lieu à une action chimique, à un dépôt pulvérulent d'or, à une dissolution permanente de cuivre et à un courant galvanique. Sur le premier cuivre, il y a d'abord dépôt d'or, par la loi ordinaire des précipitations métalliques, et ensuite, dépôt d'or par voie électrochimique.

Les nombreuses expériences que nous avons faites, et dont nous décrirons quelques-unes plus loin, démontreront la vérité de cette théorie. Nous ferons seulement deux remarques en ce moment : c'est, d'abord, qu'il faut généraliser les principes que nous venons d'admettre ; ils sont vrais non pas seulement pour du cuivre plongé dans le bain Elkington, mais pour tous les métaux, à tel point que nous devrons, en mettant de l'or bien propre en relation avec du cuivre mal décapé plongé dans le bain, dorer cet or. C'est ensuite que les faits dont nous parlons ne sont qu'une extension de l'expérience si connue de l'arbre de Saturne. Dans cette expérience, un morceau de zinc plongé dans l'acétate de plomb est en partie dissous, tandis que du plomb se précipite à l'état d'une poudre noire, comme on peut le voir, sur le zinc plongé ; il résulte de là un courant électrique, dont l'électricité négative est reçue par un fil de laiton, tandis que l'électricité positive traverse la liqueur, qu'elle décompose ; l'oxyde de plomb du sel et l'hydrogène de l'eau sont portés au pôle négatif, où ils réagissent, pour laisser seulement déposer du plomb, parce que l'hydrogène à l'état naissant peut réduire l'oxyde de ce métal. L'oxygène et l'acide acétique se portent au pôle positif, où ils attaquent une nouvelle portion du zinc, et donnent de l'acétate de zinc. Comme on opère à froid, et que l'action est très-lente, le plomb se dépose à l'état cristallin, tandis que, dans la dorure, une action plus rapide donne une couche d'or continue. De plus, dans la dorure, le chlore porté au pôle positif, tandis que l'or va au pôle négatif, rencontre assez de potasse pour pouvoir se combi-

ner avec elle sans attaquer le cuivre, qui ne se dissout absolument que pour remplacer, d'après la loi de Bergmann, l'or déposé sur cette partie de l'élément voltaïque.

Le procédé dont nous nous servons pour augmenter indéfiniment la couche d'or déposée n'a rien de commun avec l'artifice qu'emploient les doreurs pour obtenir une couche un peu moins mince que celle donnée par la simple immersion. Cet artifice consiste à passer les objets dorés dans une très-faible dissolution du nitrate de mercure avant de les plonger dans le bain à dorer, et même à les sortir de ce bain, à les laver, à les repasser de nouveau dans le nitrate de mercure, et à les replonger encore dans le bain à dorer.

Dorure de l'argent par immersion.

La dorure par immersion telle que nous l'avons décrite, n'est employée d'une manière habituelle que pour les bijoux de cuivre. Nous pouvons donner pour preuve de cette assertion, d'abord notre grande et continuelle expérience de ce qui se fait dans l'industrie de la dorure, et ensuite le passage suivant du Rapport de M. Dumas : « La Commis-
» sion des Arts insalubres a proposé cette année à l'Aca-
» démie, de récompenser l'introduction dans les arts de la
» dorure galvanique, ainsi que la découverte de la dorure
» par voie humide, qui, *mise en pratique sur le laiton*,
» tant en Angleterre qu'en France, y est devenu l'objet
» d'un commerce important, sûr garant de son succès et de
» sa valeur. » Cependant il est constant qu'on a essayé, dès l'origine, de se servir du bain alcalin pour dorer d'autres métaux que le laiton. « L'argent, le cuivre, le laiton,
» l'argentane et le fer, dit M. Berzelius en rendant compte,
» en 1839, des expériences de M. Schubart, sont dorés
» dans la dissolution bouillante. On est obligé d'employer
» avec l'argent le contact d'un fil de fer poli, pour le
» rendre électronégatif et faire précipiter l'or à l'état mé-
» tallique. Le fer qu'on veut dorer doit être recouvert

» d'abord d'une légère couche de cuivre, au moyen de son » immersion dans un mélange de sulfate de cuivre avec un » peu de sel marin. » Nous remarquerons, à l'occasion de cette citation, qu'il y a une sorte de contradiction à dire que le fer tout seul facilite, par son contact, la dorure de l'argent, et que lui-même il ne peut se dorer qu'autant qu'il est recouvert à l'avance d'une couche de cuivre. En effet, si le fer ne se dore pas, c'est-à-dire s'il ne remplace pas dans la dissolution alcaline une certaine quantité d'or qui se précipite, il n'y a point d'action chimique produite; partant, point de courant galvanique, et partant aussi, l'état électronégatif que l'on prête à l'argent ne peut lui être donné par le fer. Les faits rapportés par M. Berzelius, d'après M. Schubart, avaient donc besoin d'une vérification; c'est sans doute à cause de leur incertitude qu'il n'en a plus été question, et que, par exemple, en consacrant un article de son *Traité d'Électrochimie* à la dorure de l'argent par immersion, M. Becquerel ne parle que du bain proposé par M. Levol, bain composé en versant du chlorure neutre d'or dans une dissolution aqueuse de sulfocyanure de potassium, jusqu'à ce que le précipité d'abord formé disparaisse, et acidulant par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. L'acidité de cette dissolution est un fait qui corrobore l'opinion, que l'argent ne remplace pas facilement l'or dans une dissolution alcaline de ce métal. M. de Ruolz, dans son premier brevet (19 décembre 1840) pour les procédés de dorure et d'argenture qui ont donné lieu à une très-grande partie du Rapport si remarquable de M. Dumas, et qui lui ont valu une forte part dans le prix Montyon, constate aussi la presque impossibilité de dorer l'argent dans le bain Elkington : « On s'accorde, dit-il, » généralement à reconnaître la beauté de la dorure par » immersion; mais, par ce procédé, *on ne dore pas l'ar-* » *gent*, ou du moins on *n'obtient que des résultats insuf-* » *fisants.* »

Tel était l'état de la question, lorsque le 18 février 1845, un doreur de Paris, M. Normand, prit un brevet pour dorer l'argent par le bain d'or dissous dans le bicarbonate de potasse. Ce fabricant explique ainsi l'objet de son invention : « Faire bouillir le bain d'or, y mettre les pièces » (d'argent) à dorer, y joindre un ou plusieurs fils de cuivre, remuer dans le bain, avec les pièces; un précipité » noir colore aussitôt les mêmes pièces; retirer les cuivres et laisser bouillir les pièces seules, jusqu'à ce qu'elles » aient pris une teinte assez jaune, les retirer et les *gratte-bosser* de nouveau; laisser déposer le bain, en retirer le » précipité qui reste, remettre sur le feu et faire bouillir le » même bain; y déposer de nouveau les pièces, en y agitant au-dessus un fil de cuivre. Si la couleur qu'on vient » alors d'obtenir n'était pas satisfaisante, on devrait recommencer une seconde fois l'opération.

» Par le même procédé, on peut dorer au rouge-vermeil, en faisant noircir les pièces à dorer trois fois dans » le bain, après les avoir gratte-bossées; et en les passant » au rouge employé pour la dorure au feu, on obtient aussi » un rouge plus vermeil que par la dorure au mercure. »

Les principes que nous avons posés dans le paragraphe précédent font comprendre que M. Normand a évidemment rencontré juste, en mettant ainsi du cuivre en contact avec l'argent, afin que, le cuivre se dissolvant, de l'or se déposât aussi sur l'argent. Cependant M. Christofle nous ayant montré des pièces en argent authentiquement dorées par M. Elkington, dans son bain par immersion, bien avant le brevet de M. Normand, et M. Dumas ayant bien voulu nous écrire que, lors des expériences faites devant la Commission de l'Académie, il avait vu dorer sans difficulté de l'argent dans le bain Elkington, nous étions dans une assez grande perplexité, quoique la théorie exposée plus haut se fût déjà présentée à notre esprit. Des expériences directes ont bientôt éclairci la question. Nous

allons les décrire; mais, auparavant, nous devons nous excuser d'être entré dans tous ces détails. Nous osons espérer qu'on nous pardonnera nos longueurs, en songeant à notre position, qui nous oblige à tenir compte de tous les faits avec la plus grande impartialité. Pourrait-on, d'ailleurs, nous blâmer de ne point nous attribuer ce que nous avons emprunté à tant d'observateurs divers, et de rendre à chacun ce qui lui appartient, en rassemblant un grand nombre de faits épars, qui tous ont concouru à établir la théorie que nous exposons?

D'abord nous avons constaté que l'argent seul ne se dore pas, ou du moins ne prend, après une immersion très-prolongée (une demi-heure à trois quarts d'heure), qu'une couche d'or insignifiante, capable seulement de lui donner une couleur jaune très-faible, lorsqu'on le tient plongé dans le bain par un fil d'argent, par un fil de lin, par un fil de soie, par un fil d'or, par une baguette de verre. Quand sur les petites cuillers avec lesquelles nous opérions, il se déposait de l'or, cet or n'était presque jamais adhérent; le gratte-bosse l'enlevait facilement. Ces expériences étaient faites en présence de MM. Chevalier et Henry, nos collègues dans l'expertise, et de MM. Christofle, Élambert et Normand, industriels intéressés à la solution de la question.

Ce premier point établi, nous avons suspendu les cuillers avec des fils de laiton bien décapés, les touchant d'abord en un seul point, puis par plusieurs points, et enfin les entourant du haut en bas, et nous avons constaté qu'elles se doraient d'une couche d'or de plus en plus épaisse, à mesure que le nombre des points de contact avec le laiton devenait plus considérable, ou que le rapport de la surface du laiton à celle de l'argent augmentait. La couche d'or résistait parfaitement bien à l'action du gratte-bosse. Comme les ouvriers qui pratiquent la dorure par immersion ont l'habitude de suspendre avec des fils de laiton et des crochets de cuivre toutes les pièces qu'ils plongent dans le bain,

il nous a été parfaitement expliqué comment, sans que le fait eût alors attiré l'attention, M. Dumas avait vu dorer de l'argent en sa présence, et nous avons dû en conclure que M. Normand avait fait une très-juste observation, échappée à tous ceux qui l'avaient précédé, en constatant, pour employer son expression, l'action de présence exercée par le cuivre.

Ayant remarqué que, dans les expériences précédentes, la couche d'or déposée, tout en augmentant avec la quantité de cuivre décapé mis en contact avec l'argent, n'atteignait cependant jamais qu'une épaisseur très-limitée, nous avons attribué le fait à ce que, le cuivre se dorant, son action devait bientôt s'annuler. C'est alors que nous avons employé du cuivre mal décapé, et que nous avons obtenu une épaisseur indéfiniment croissante, le cuivre se recouvrant, seulement dans ce cas, d'or à l'état noir et pulvérulent, et l'action chimique exercée par le bain sur ce cuivre ne pouvant s'arrêter qu'autant qu'il n'y aurait plus d'or en dissolution.

Effectivement, un lorgnon doré au mercure ayant été brisé en deux, la première moitié a été analysée, et la seconde moitié plongée dans le bain en présence du cuivre non décapé, et ensuite soumise à l'analyse. Nous avons obtenu pour la composition des deux branches du lorgnon :

	Première branche.	Seconde branche.
Argent	79,471	75,422
Cuivre	19,840	17,466
Or...............	0,689	7,112
Total.....	100,000	100,000

La première quantité d'or est à la seconde sensiblement dans le rapport de 1 à 10, c'est-à-dire que la quantité de l'or déjà déposé par une bonne dorure au mercure a été décuplée par la dorure au trempé, c'est-à-dire encore que l'or a été doré; car, évidemment, l'argent recouvert d'une couche d'or à l'avance n'a joué aucun rôle dans l'expérience.

Pourquoi, maintenant, l'argent seul ne se dore-t-il pas,

ou se dore-t-il extrêmement mal, quand on le plonge dans la dissolution d'or? est-ce parce que le chlorure d'argent qui tend à se former est un sel insoluble? Mais il y a, nous le pensons, une assez grande quantité de chlorure de potassium pour le dissoudre; et d'ailleurs quand on verse du nitrate d'argent dans le bain, l'argent ne se précipite que par le refroidissement. N'est-ce pas plutôt parce que l'argent n'est pas assez positif par rapport à l'or? Ce qui nous porte à le penser, c'est que le platine seul ne se dore pas dans le bain, parce qu'il est négatif par rapport à l'or; tandis que, si l'on augmente l'état positif de l'argent par son contact avec du platine, *l'argent peut se dissoudre et le platine se dore parfaitement*, ainsi que nous en avons fait l'expérience, en suspendant des cuillers d'argent qui ne sont pas dorées, avec des fils de platine qui se sont dorés.

Emploi du zinc comme métal plus positif que le cuivre.

Le zinc seul, plongé dans le bain Elkington, ne se dore pas, mais il se recouvre d'un abondant précipité d'or pulvérulent, et il se dissout rapidement. On sait d'ailleurs à quel degré le zinc est positif par rapport aux autres métaux. Nous avons, d'après cela, pensé que ce métal pourrait jouer dans la dorure par immersion, par rapport à l'argent, un rôle plus actif que le cuivre; l'expérience a pleinement confirmé cette prévision. Ainsi une cuiller d'argent, pesant $12^{gr},845$, suspendue avec un fil de zinc qui la touchait seulement par un point, s'est dorée en vingt minutes d'une très-belle dorure jaune; elle pesait alors $12^{gr},955$: elle avait donc pris une quantité d'or égale à $0^{gr},110$. Or, au moyen de la décomposition du bain de cyanure d'or par la pile, on ne dépose habituellement que $0^{gr},090$. La dorure de l'argent par immersion, rendue électrochimique par suite du contact des pièces avec le zinc, peut donc remplacer la dorure au mercure, et même la dorure à la pile, et cela non-seulement pour la quantité d'or déposée, mais encore pour la

teinte et la couleur de la couche vermeille; car, ainsi que nous l'ont dit les doreurs auxquels nous avons montré les pièces obtenues, il n'est pas possible d'avoir mieux. Ainsi s'efface la distinction établie si justement par M. Dumas entre les deux modes de dorure : « Le premier, qui repose » sur l'emploi de la pile, permet d'obtenir la dorure à » toute épaisseur et de dorer tous les métaux, tandis que le » second fournit une dorure mince, qui ne remplace réelle- » ment pas la dorure au mercure, et qui, le plus souvent, » ne s'applique pas aux mêmes objets. »

La couleur de la dorure peut être changée à volonté; ainsi, en mettant en contact avec l'argent non pas un fil de zinc, mais un morceau de zinc, on obtient en quelques secondes une dorure d'une couleur très-rouge.

L'influence de l'étendue de la surface du zinc par rapport à celle de l'argent est rendue tout à fait évidente par cette autre expérience. Nous avons pris une feuille d'argent rectangulaire d'environ $0^{mill},2$ d'épaisseur, et ayant pour hauteur 87 et pour base 91 millimètres. Sa surface totale était donc de 159 centimètres carrés environ; elle pesait $8^{gr},490$.

Mise en communication par un fil de cuivre avec une feuille de zinc d'une surface totale de 13 centimètres carrés seulement, c'est-à-dire douze fois moindre que la sienne, elle a été plongée trois fois dans le bain pendant dix minutes chaque fois, et après chaque immersion, gratte-bossée, séchée et pesée. Le zinc se dissolvait très-vite, diminuait d'étendue, et la quantité d'or déposé s'amoindrissait. Une quatrième immersion de dix minutes a eu lieu en présence d'une nouvelle feuille de zinc de 39 centimètres carrés de surface totale, c'est-à-dire quatre fois moindre seulement que la surface de la feuille d'argent, et alors le dépôt d'or a été égal à la somme des dépôts des deux premières immersions. Ces résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	Poids après chaque immersion.	Gains après chaque immersion.
	gr	gr
I.	8,564	0,074
II.	8,600	0,036
III.	8,617	0,017
IV.	8,724	0,107
Poids primitif.	8,490	"
Gain total..................		0,234

Les quatre couches d'or étaient parfaitement adhérentes les unes aux autres; le gratte-bosse et le brunissoir n'ont pas pu les séparer.

L'action si vive exercée par le zinc dans le bain fait avec le bicarbonate de potasse nous a conduit à l'essayer dans le bain de cyanure d'or et de cyanure de potassium, employé pour dorer au moyen de la pile, et dans lequel l'argent ne se dore pas par immersion. Immédiatement, une petite cuiller pesant 12gr,800, suspendue par un fil de zinc, s'est dorée; au bout de cinq minutes, elle pesait 13 grammes; elle avait donc pris 2 décigrammes d'or. Dans cette expérience, le zinc s'est doré en même temps que l'argent : ainsi, l'or se précipite sur le zinc, comme lors de l'immersion dans le bain de bicarbonate de potasse, mais il le fait en couche continue et adhérente, et non pas, comme cela avait lieu alors, en couche pulvérulente.

Cette expérience n'est pas autre chose que celle faite par M. Frankenstein, et à laquelle M. Becquerel a consacré un paragraphe de son *Traité d'Électrochimie*, sous le titre : *Dorure électrochimique, par l'action d'un seul couple, sans l'emploi d'un diaphragme.* « Cette opération se fait, » dit M. Becquerel, dans un vase de grès ou de verre, en » chauffant même jusqu'à la température de l'ébullition » lorsqu'on veut avoir une bonne dorure. On place sur le » vase une barre de bois, à laquelle est assujettie une lame » de zinc recourbée, dont les deux extrémités viennent » toucher seulement la dissolution. L'objet à dorer est mis » en contact avec la lame avant son immersion; la pièce

» ne tarde pas à se dorer. Il est nécessaire, de temps en
» temps, de nettoyer les extrémités immergées de la lame
» de zinc, pour enlever l'or précipité et ajouter une nou-
» velle dissolution d'or.

» L'argent, le maillechort, le cuivre, le laiton, se re-
» couvrent ainsi d'une très-belle dorure, mais particuliè-
» rement les deux premières.

» M. Frankenstein, qui s'est particulièrement occupé
» de ce genre de dorure, a remarqué que l'acier et le fer
» se dorent assez bien par ce moyen, surtout quand ils ont
» été plongés dans de l'acide nitrique étendu d'eau, puis
» ensuite décapés. »

M. Frankenstein emploie une dissolution composée de chlorure d'or, de carbonate de potasse ou de soude et sel marin, plutôt que de ferrocyanure de potassium et cyanure d'or; il a fait encore quelques autres remarques qui pourront servir de bases à de nouvelles recherches sur l'influence exercée par la nature de la dissolution d'or sur les résultats obtenus. Ces recherches, nous les avons faites, et nous croyons avoir aussi à peu près éclairci la question; nous regrettons que des procès non encore vidés, et qui portent sur ce point de la découverte de la dorure et de l'argenture électrochimiques, ne nous permettent pas de les joindre à ce Mémoire où nous avons dû nous restreindre à examiner uniquement la dorure par immersion dans *le bain fait au moyen du bicarbonate de potasse.*

Dorure du fer.

Nous avons fait ressortir plus haut la contradiction qu'il y avait à prétendre que le fer ne pouvait point se dorer par immersion, et à affirmer, cependant, qu'il facilitait par sa présence la dorure de l'argent. D'abord, l'expérience directe prouve que le fer se dore par immersion dans le bain Elkington; n'est-ce pas en laissant séjourner un bain dans une marmite de fonte, que cet inventeur dore les marmites

dont l'usage a été adopté par les doreurs de profession pour exécuter l'immersion ? Seulement, il faut beaucoup de temps pour que le fer se recouvre d'une couche d'or d'abord très-mince. Plus tard, par suite d'un long emploi d'une marmite, on peut en retirer des quantités d'or si considérables, qu'on enlève ce métal en copeaux au moyen du tour. Ce fait s'explique nettement par la théorie que nous avons exposée; comme chaque jour on plonge plusieurs kilogrammes de bijoux de cuivre dans le bain, au moyen de grands crochets en cuivre, il arrive que le doreur touche très-souvent les bords de la marmite, et alors le couple voltaïque dont nous avons parlé s'établit; l'or se dépose sur les bijoux de cuivre, et en outre sur la marmite, où il prend une épaisseur de plus en plus considérable.

En recourant d'ailleurs à l'expérience directe, nous avons doré du fer et de l'acier par simple immersion, mais il a fallu un temps considérable pour n'obtenir qu'une couche très-faible. Ce résultat pourrait sembler extraordinaire, car le fer est un métal bien plus positif que le cuivre et que l'on range très-près du zinc, si l'on ne connaissait pas le grand nombre de cas de *passivité* présentés par le fer dans une foule de circonstances encore imparfaitement définies.

D'autre part, l'expérience n'a pas davantage vérifié cette autre assertion, que le fer excite l'argent avec lequel il est mis en contact, et rend la dorure de ce métal plus facile. Au bout de dix minutes d'immersion, une cuiller d'argent sur laquelle était enroulé un fil de fer, et par lequel on la tenait suspendue, n'avait pas pris la moindre trace d'or; le fer n'était pas non plus doré. Alors, on a entouré un petit fil de zinc sur le fil de fer, et aussitôt l'argent s'est bien doré. Le fil de fer a aussi été doré passablement, mais ce n'a été qu'après l'argent, et qu'après que, de proche en proche, l'or s'étant d'abord précipité sur le métal plus conducteur du courant électrique, s'est ensuite dé-

posé sur le fer, beaucoup moins conducteur que l'argent, comme on sait.

Nous avons dû chercher à rendre le fer négatif, afin d'obtenir sur ce métal une dorure aussi prompte que celle que nous avions obtenue pour l'argent. Contrairement à ce que l'on pouvait attendre, le zinc n'exerce pas d'action sensible pour hâter le dépôt d'or sur le fer, comme il le fait d'une manière si remarquable lorsqu'il est mis en relation avec l'argent. Il faut avoir recours au plomb, qui se dissout très-rapidement dans le bain alcalin en se recouvrant, non d'une dorure, mais d'un dépôt pulvérulent abondant d'or, ainsi que cela arrive, mais à un degré moindre, pour le zinc plongé isolément ou en contact avec d'autres métaux moins positifs. Le plomb, joint par un fil de laiton à une pièce d'argent, donne lieu à une dorure rouge très-épaisse qui s'effectue en quelques secondes; et quand il est mis en relation avec le fer, à l'instant même ce dernier métal se dore d'une dorure jaune très-épaisse, tenant extrêmement bien, résistant à l'action du brunissoir, lors même que la pièce de fer n'a pas été à l'avance parfaitement bien décapée. Parmi tous les métaux usuels que nous avons essayés, le plomb nous a paru jouir au plus haut degré de la propriété de rendre négatifs les métaux avec lesquels il était mis en communication: ainsi, il a hâté, dans une certaine mesure, la dorure de l'étain, ce que nous n'avions pu activer d'aucune autre façon. Il est permis de croire que cette propriété est due à ce que le plomb entre plus facilement que tous les autres métaux en dissolution dans le bicarbonate de potasse, et que l'action chimique étant plus forte, le courant électrique produit est aussi plus énergique, et partant la décomposition du sel d'or plus facile et plus rapide.

Comment les métaux isolés ou en relation deux à deux se comportent-ils dans le bain alcalin d'or?

Il nous a semblé curieux de rassembler dans un tableau tous les résultats que nous avons observés en plongeant isolément les différents métaux usuels, et ensuite mis deux à deux en communication, dans le bain alcalin de M. Elkington.

Métaux plongés isolément.	Résultats.
Platine.........	Pas de dorure.
Argent....... ..	Dorure très-faible au bout d'un temps très-long.
Fer.	Dorure extrêmement faible au bout d'un temps très-long.
Étain...........	Dorure faible, mais plus rapide; pourpre de Cassius.
Cuivre..........	Dorure rapide, d'autant plus faible que la surface est mieux décapée.
Zinc	Pas de dorure, mais un précipité noir abondant à la surface.
Plomb..........	Pas de dorure, mais un précipité noir abondant à la surface.

Métaux plongés deux à deux.	Résultats.
Platine.... / Argent.. .	Dorure très-faible et très-lente du platine.
Platine.... / Fer.......	Dorure faible et lente des deux métaux.
Platine.... / Étain	Dorure faible et lente des deux métaux.
Platine.... / Cuivre	Dorure assez rapide des deux métaux.
Platine.... / Zinc......	Dorure extrêmement rapide et très-forte du platine. Dépôt noir abondant sur le zinc.
Platine.... / Plomb.....	Même résultat plus prononcé encore.
Argent. ... / Fer.......	Dorure extrêmement faible au bout d'un temps très-long.
Argent. . . / Étain	Dorure extrêmement faible.
Argent.... / Cuivre	Dorure très-rapide du cuivre. Bonne dorure, mais un peu lente, de l'argent.
Argent. ... / Zinc......	Dorure très-rapide, très-forte de l'argent. Dépôt noir sur le zinc.
Argent. ... / *Plomb.....*	Même résultat plus prononcé encore.

Métaux plongés deux à deux.	Résultats.
Fer. ...... / Étain.	Les deux métaux se dorent faiblement ; la dorure tient sur le fer, n'est pas adhérente sur l'étain.
Fer. ...... / Cuivre	Dorure du fer assez forte et assez rapide. Le cuivre se dore à sa manière habituelle.
Fer. ...... / Zinc.	Pas de dorure sur le fer. Dépôt noir sur le zinc.
Fer. ...... / Plomb.	La dorure du fer est instantanée, très-forte et très-belle, lors même que la pièce n'est pas bien décapée ; le plomb se recouvre d'un dépôt noir.
Étain. .... / Cuivre. ...	Dorure faible de l'étain. Dorure habituelle du cuivre.
Étain. ..... / Zinc	Dépôt de pourpre de Cassius sur les deux métaux.
Étain. ..... / Plomb.	Même résultat.
Cuivre .... / Zinc.	Dorure en couche d'épaisseur illimitée sur le cuivre.
Cuivre .... / Plomb. ...	Même résultat.
Cuivre bien décapé. / Cuivre mal décapé.	Dorure en couche d'épaisseur illimitée sur le cuivre bien décapé. Dépôt d'or non continu sur le cuivre mal décapé.
Zinc ...... / Plomb.	Dorure extrêmement faible et non adhérente du plomb ; poudre noire sur les deux métaux.

A ce tableau nous joindrons maintenant ces faits inattendus, que le fer doré plongé en présence du zinc se dédore ; que l'argent doré se dédore, lorsqu'il tombe au fond de la marmite de fonte où s'exécute habituellement la dorure par immersion. A cause de cette circonstance remarquable que nous avions constatée dès le commencement de nos recherches, nous avons exécuté toutes les immersions que nous venons de relater, dans une grande capsule en porcelaine. De cette manière, nous nous sommes mis à l'abri des effets secondaires qu'aurait pu produire le vase métallique.

On comprend combien il serait curieux que des expé-

riences analogues à celles que nous avons faites fussent multipliées sur tous les métaux, dans tous les cas des précipitations métalliques. Nous nous contentons d'indiquer l'importance de la question, nous méfiant trop d'expériences isolées pour entrer dès maintenant dans aucune déduction théorique.

Pratique des principes démontrés plus haut.

Nous nous sommes complétement tenu jusqu'à ce moment en dehors de l'application industrielle des principes que nous avons démontrés et des faits que nous avons mis en évidence. Nous ne ferons que toucher en quelques mots à la partie pratique de nos recherches pour poser le problème à résoudre.

D'après les faits contenus dans ce Mémoire, il est évident qu'il est possible de dorer, pour ainsi dire, instantanément à toute épaisseur, par simple immersion, en profitant du courant électrique engendré par l'action chimique exercée sur les corps plongés dans le bain Elkington, tous les métaux usuels, sans avoir besoin d'avoir recours à l'emploi d'une pile accessoire simple ou composée. Mais en même temps que le métal usuel se dore, il se dépose sur le métal positif de l'or pulvérulent qu'il faudra redissoudre dans l'eau régale pour l'utiliser de nouveau dans le même bain. Les frais qu'il faudrait faire pour cette dissolution seraient-ils plus considérables que les frais en zinc et acide que coûte la production actuelle de l'électricité engendrée par une pile extérieure? En second lieu, le cuivre, le zinc, le plomb qui entreraient en dissolution selon les différents cas ne finiraient-ils pas par nuire à la couleur, à l'état mat ou brillant de la dorure obtenue? Enfin, la rapidité de l'opération, la simplicité des appareils, le bon marché du bicarbonate de potasse comparativement au prix de revient du cyanure de potassium, la possibilité de tout dorer *dans un bain unique* ne sont-ils pas des avantages appa-

rents qui seraient effacés par des inconvénients réels encore imprévus? Une pratique de plusieurs semaines dans les ateliers pourrait seule permettre de répondre à toutes ces questions, et de décider s'il serait réellement possible de regarder comme un perfectionnement de l'invention de la dorure par voie humide ou par immersion, l'extension théorique, mais reposant sur des faits constants, appréciés pour la plupart par la balance, que nous avons faite de cette invention, actuellement bornée, dans l'industrie, à l'obtention d'une dorure extrêmement mince sur les bijoux en laiton.

MÉMOIRE

Sur les équivalents chimiques du chlore, de l'argent et du potassium;

Par M. E. MAUMENÉ.

1. Depuis l'époque où M. Dumas fit connaître ses belles expériences sur la composition de l'eau et de l'acide carbonique, les chimistes, répondant à l'appel de ce savant illustre, ont entrepris de nombreux travaux pour vérifier l'hypothèse du docteur Prout, à laquelle un appui si considérable venait d'être acquis, et dont les conséquences pratiques ou philosophiques auraient une si grande importance.

La plupart des résultats obtenus dans cette voie difficile ont montré que les équivalents chimiques admis généralement devaient subir une modification plus ou moins forte, et qu'ils se rapprochent sensiblement des nombres prévus par la théorie. Je les rappelle en quelques mots.

Dans son Mémoire sur la synthèse de l'eau, M. Dumas annonçait, en même temps, que la décomposition du spath calcaire le plus pur donne, pour l'équivalent du calcium, *un nombre sensiblement égal* à vingt fois celui de l'hydro-

gène. MM. Erdmann et Marchand obtinrent, de leur côté, les mêmes chiffres (1).

Un peu plus tard, M. Marignac obtint, par l'analyse de l'azotate d'argent, le nombre 175,25 pour l'équivalent de l'azote, et ce nombre est assez rapproché du multiple 175, pour qu'on puisse admettre ce dernier (2). M. Anderson fut conduit à peu près au même résultat, par l'analyse de l'azotate de plomb (3).

Au mois de février 1844, M. Favre montra que l'équivalent du zinc, 403,23, modifié par M. Jacquelain, qui le portait à 414 (4), se trouve, en réalité, seulement égal à 412,5, ou 33 fois le poids de l'hydrogène (5).

Enfin, pour ne plus citer qu'un seul fait, M. Berzelius ayant engagé MM. Svanberg et Norlin à reviser le poids équivalent du fer, déclaré inexact par M. Wackenroder, ces messieurs reconnurent que l'équivalent 339 devait être élevé à 350, résultat qui fut confirmé par M. Berzelius lui-même (6). Le nombre 350 est encore un multiple de 12,5.

Des analyses plus récentes ont conduit à un résultat analogue pour d'autres corps, et il semble, en général, que plus les méthodes employées sont susceptibles d'exactitude, mieux elles prouvent que la théorie des multiples est une loi naturelle (7).

Cependant l'hypothèse d'un rapport simple entre les équivalents chimiques ne peut être admise, jusqu'à présent, pour trois d'entre eux : ce sont les équivalents du chlore, de l'argent et du potassium. Les nombres obtenus d'abord

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome VIII, page 189.

(2) *Rapport* de M. Berzelius, 5e année, page 24.

(3) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome IX, page 254.

(4) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome VII, page 189.

(5) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome X, page 163.

(6) Rapport de M. Berzelius, 6e année, page 26.

(7) MM. Erdmann et Marchand ont trouvé 200 pour l'équivalent du soufre, 1250 pour celui du mercure (*Rapport* de M. Berzelius, 6e année, *p. 22); M. Peligot,* 750 pour l'uranium (Comptes rendus, t. XXII, p. 487).

par M. Berzelius ont été légèrement modifiés depuis par M. Pelouze, et, plus récemment, par M. Marignac, sans que les déterminations nouvelles aient permis de ranger ces trois corps au nombre des multiples de l'hydrogène.

Il m'a paru que les déductions présentées par ces chimistes célèbres ne reposaient pas sur des bases absolument incontestables, et j'ai entrepris sur ce sujet de nouvelles expériences, dans l'espoir d'éclairer la question. Le Mémoire que j'ai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie contient le détail de ces expériences et des considérations sur lesquelles j'ai cru pouvoir m'appuyer.

2. La méthode adoptée par l'illustre chimiste suédois fait entièrement dépendre les trois équivalents dont il s'agit, de la décomposition d'un sel bien connu : le chlorate de potasse.

Voici, en effet, la marche suivie par M. Berzelius :

I. Le sel, introduit dans une cornue dont on connaît le poids, est soumis avec précaution à l'action du feu ; il se transforme en chlorure de potassium, qui reste, et se trouve évalué par une seconde pesée. L'oxygène se dégage, et son poids s'obtient par différence. L'équation

$$ClO^5KO = KCl + O^6$$

exprime le résultat final de l'expérience, qui fournit seulement le rapport de l'équivalent du chlorure avec six fois l'équivalent de l'oxygène.

II. Pour en déduire les équivalents du chlore et du potassium, il faut connaître la composition du chlorure de potassium ; M. Berzelius la détermine par la transformation de ce chlorure en chlorure d'argent.

III. Ce dernier doit être lui-même soumis à l'analyse, et M. Berzelius opère en dissolvant un poids connu d'argent dans l'acide nitrique, auquel on ajoute ensuite du chlorhydrate d'ammoniaque ou de l'acide chlorhydrique pur (1).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XI, page 60.

D'après ces expériences,

I. 100 de chlorate de potasse ont donné { 60,851 de chlorure de potass. ; 39,149 d'oxygène.
II. 100 de chlorure de potassium ont donné 192,4 de chlorure d'argent.
III. 100 d'argent ont donné 132,75 de chlorure d'argent.

On en déduit les équivalents :

Chlore...............	442,65
Argent...............	1351,60
Potassium............	489,90

3. M. Pelouze a fait aussi l'analyse du chlorate de potasse, et il a trouvé :

I. 100 de chlorate = { 60,846 de chlorure de potassium ; 39,154 d'oxygène.

Cet habile chimiste s'est contenté de faire observer que l'équivalent du chlorure est, d'après ses résultats, égal à 932,295, et que ce nombre n'étant pas un multiple de 12,5, même en admettant pour le chlore un équivalent multiple de l'hydrogène, il faut que celui du potassium ne le soit pas, ou réciproquement.

L'heptachlorate de potasse conduisait au même résultat.

4. M. Marignac répéta la série des expériences de M. Berzelius (1), et il obtint les nombres :

Chlore...............	443,20
Argent...............	1349,01
Potassium............	488,94

5. A ces travaux, qui s'accordent presque complétement, il faut encore joindre celui de M. Laurent (2). L'analyse de la combinaison $C^{20} H^{7} Cl^{8}$ fournit, en moyenne :

Carbone.............	39,42
Hydrogène...........	2,31
Chlore...............	58,27
	100,00

(1) *Rapport* de M. Berzelius, 4e année, page 7.
(2) *Rapport* de M. Berzelius, 5e année, page 33.

Si l'on calcule à priori ces résultats de trois manières, en prenant :

1°. Cl = 437,5 (12,5 × 35); 2°. Cl = 442,65; 3°. Cl = 450 (12,5 × 36),

on trouve :

	Cl = 437,5	Cl = 442,65	Cl = 450.
Carbone	39,73	39,468	39,088
Hydrogène.	2,32	2,302	2,280
Chlore.	57,95	58,230	58,632
	100,00	100,000	100,000

et l'on voit que l'analyse ne s'accorde ni avec l'un ni avec l'autre des deux multiples, entre lesquels se trouve compris le nombre 442,65.

6. On ne peut nier que les résultats qui précèdent prouvent, avec un grand accord, que les trois équivalents dont il s'agit n'ont aucun rapport numérique simple; mais, dans un sujet si difficile, doit-on considérer la vérité comme démontrée tant qu'il peut s'élever quelques doutes, et les considérations qui suivent ne permettent-elles pas un doute légitime ?

D'abord, une analyse organique peut-elle suffire à une détermination si importante? Une impureté, même légère, a tant d'influence sur les résultats! Il faut tant de précautions pour éviter la présence de l'eau, et les erreurs des pesées peuvent devenir si sensibles quand on opère sur de petites quantités de matière! Enfin et surtout, la présence des corps isomères ou isomorphes peut-elle être évitée avec certitude, dans le cas même où s'est placé M. Laurent (1)? Certes, les analyses de ce savant présentent toutes les garanties d'exactitude; mais il me semble qu'elles ne peuvent servir à décider la question.

(1) Cette prévision s'est réalisée. M. Laurent a reconnu lui-même que le chlorure de chlonaphtase $C^{20}H^{7}Cl^{5}$ peut cristalliser en toutes proportions avec le chlorure de naphtaline $C^{20}H^{8}Cl^{4}$, et que les conclusions tirées de son analyse pour le poids atomique du chlore pèchent par la base. (GERHARDT, *Comptes rendus*, 1845; page 108.)

7. D'un autre côté, l'expérience du chlorate de potasse paraît bien convenable pour atteindre un résultat positif: ce sel cristallise avec une grande netteté dans une liqueur où l'on n'admet avec lui que du chlorure de potassium, beaucoup plus soluble et facile à séparer : sa décomposition peut être effectuée dans le verre, ce qui écarte toute apparence de difficulté. Cependant il faut de grandes précautions pour obtenir des résultats concordants.

Dans ses premières expériences (1), M. Berzelius avait obtenu 38,845 pour la perte d'oxygène faite par 100 parties de chlorate. En revenant sur ce sujet, il reconnut que le gaz entraîne mécaniquement une quantité notable de sel en partie non décomposé, et, en prenant les précautions nécessaires pour arrêter toute matière saline, il obtint néanmoins une perte plus forte. Cette remarque prouve que l'expérience est vraiment plus difficile à exécuter, qu'il semblerait au premier coup d'œil.

En outre, l'analyse ne donne des résultats exacts qu'en admettant la parfaite neutralité du chlorure de potassium restant. Or on peut se demander si l'oxygène naissant ne chasse pas une quantité plus ou moins grande de chlore, et si le résidu n'est pas alcalin. M. Berzelius admet qu'il est exactement neutre; mais M. Marignac a constaté qu'il se dégage des traces de chlore, et, d'un autre côté, M. Wæchter, dans un beau travail sur les chlorates, annonce que les chlorures fournis par la décomposition de ces sels présentent tous une réaction alcaline. Il est facile de s'assurer que le chlorate de potasse ne fait pas exception. Après avoir fait cristalliser ce sel d'abord dans de l'eau légèrement acidulée, puis un grand nombre de fois dans l'eau pure, j'ai toujours obtenu, par une calcination ménagée ou brusque, un résidu capable de bleuir le papier rouge de tournesol.

Si je ne me trompe, ces faits ne permettent pas de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XI, page 60.

garder l'expérience du chlorate de potasse comme absolument décisive; et, puisque les équivalents du chlore, du potassium et de l'argent reposent sur cette analyse, il n'est pas complétement démontré que l'hypothèse de multiplicité ne s'étend point à ces trois corps.

8. Voici un fait qui ne peut manquer de fixer l'attention : en admettant l'entière exactitude de l'analyse du chlorure d'argent, qui présente bien peu de chances d'erreur, on sait que, d'après M. Berzelius,

100 d'argent ont donné 132,75 de chlorure d'argent.

Supposons, avec le docteur Prout, que le chlore ait un équivalent égal à 450, nous aurons

$$\underset{\text{Chlore.}}{32,75} : \underset{\text{Argent.}}{100} :: 450 : x,$$

et la valeur $x = 1374,2$ conduira, pour l'argent, à un nombre très-voisin du multiple 1375.

Si, de plus, nous considérons comme sensiblement vraie l'analyse du chlorure de potassium, nous trouverons, en introduisant dans le calcul les nombres qui précèdent,

$$\underset{\text{Chlore.}}{47,47} : \underset{\text{Potassium.}}{52,53} :: 450 : x,$$

et la valeur de $x = 498,2$ rapproche aussi l'équivalent du potassium du nombre 500, multiple de l'hydrogène.

Cette coïncidence frappante avait été déjà reconnue par M. Marignac, dans un travail présenté à l'Académie (*Comptes rendus*, tome XIV, page 570); je n'ai eu connaissance de ce fait que fort tard, et quand la première partie de ce Mémoire était déjà terminée. M. Dumas, à qui j'eus l'honneur de communiquer mes expériences, voulut bien me donner ce renseignement.

9. Je me suis laissé séduire par l'espoir de démontrer, en suivant une nouvelle marche expérimentale, que les trois équivalents dont il s'agit peuvent se réunir à ceux que les déterminations les plus récentes classent au nombre des

multiples de l'hydrogène. Je n'aurais pas osé, je l'avoue, reprendre des expériences faites par d'aussi habiles chimistes, et dont l'accord était si grand; mais il y a tant d'importance à bien connaître les équivalents véritables, qu'on ne peut vraiment trop accumuler de preuves, et qu'il ne faut pas regarder comme concluantes les déductions d'*une même série d'analyses,* même quand plusieurs personnes en ont obtenu des résultats identiques.

10. J'ai d'abord entrepris de déterminer la composition du chlorure d'argent en le réduisant par l'hydrogène.

Cette expérience peut se faire avec une très-grande exactitude en prenant des précautions fort simples. Dans un ballon bien propre on verse une dissolution d'azotate d'argent pur, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, et on lave le précipité à grande eau dans le ballon lui-même. On porte l'eau chaque fois à l'ébullition, et, en ayant soin de n'opérer que le soir, à la lumière d'une lampe, le chlorure reste, comme on sait, parfaitement blanc. Versé dans un creuset de porcelaine, on peut ensuite le sécher et le fondre sans la plus légère altération. Ainsi préparé, le chlorure est absolument incolore et transparent, comme le montrent les échantillons que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

La réduction par l'hydrogène offre quelques difficultés que je suis parvenu à éviter. Le gaz, préparé au moyen du zinc, de l'eau et de l'acide sulfurique, traversait un flacon d'eau, un de potasse très-concentrée, deux tubes de Liebig à chlorure d'or, et deux grands tubes de ponce sulfurique. Dans mes premiers essais, le chlorure d'argent fut simplement renfermé dans un tube de verre vert recourbé, puis dans un tube de verre dur, pareil à celui dont M. Dumas faisait usage pour contenir l'oxyde de cuivre dans ses analyses de l'eau; mais ce dernier lui-même est sensiblement attaqué, et se colore fortement. J'ai dû placer le chlorure dans une nacelle de platine au milieu d'un tube de verre dur, et l'expérience est ainsi devenue tout à fait exacte. Pour un

poids égal à 6 ou 8 grammes, le feu doit être soutenu pendant douze, quatorze ou même dix-huit heures, et le verre supporte cette température sans paraître le moins du monde altéré.

J'ai fait d'abord deux réductions isolées, et j'ai cru ensuite pouvoir placer trois tubes au bout l'un de l'autre dans le même courant. Les expériences présentent une extrême concordance.

Première expérience.	I.	$4^{gr},355$	de chlorure ont laissé	$3^{gr},281$	d'argent.
			Perte.......	1,074	
Deuxième expérience.	II.	9,695	de chlorure ont laissé	7,303	d'argent.
			Perte.......	2,392	
Troisième expérience.	III.	8,0305	de chlorure ont laissé	6,0505	d'argent.
			Perte.......	1,980	
	IV.	4,903	de chlorure ont laissé	3,694	d'argent.
			Perte.......	1,209	
	V.	6,205	de chlorure ont laissé	4,6745	d'argent.
			Perte.......	1,5305	

D'après ces expériences,

I.	100 d'argent s'unissent à.....	32,734 de chlore.
II.	100 d'argent s'unissent à.....	32,754
III.	100 d'argent s'unissent à.....	32,724
IV.	100 d'argent s'unissent à.....	32,729
V.	100 d'argent s'unissent à.....	32,741
	Moyenne.....	32,736

Ce résultat est presque identique avec celui de M. Berzelius, 32,75 (1).

La proportion 32,736 : 100 :: 450 : x donne 1374,6 pour l'équivalent de l'argent.

11. Si donc on parvenait à démontrer que l'équivalent du chlore est 450, on voit que l'argent devrait être considéré comme égal à 1375, ou réciproquement.

Or on peut rattacher l'équivalent de l'argent à celui du carbone, qui a été si parfaitement établi par M. Dumas.

(1) On verra plus loin que, malgré leur concordance, ces nombres ne représentent pas le véritable chiffre de la composition du chlorure d'argent.

La plupart des sels organiques à base d'argent s'obtiennent généralement dans un grand état de pureté; leur analyse peut fournir le métal pur et le carbone à l'état d'acide carbonique; de sorte qu'il suffit de comparer les poids de ces corps pour en déduire l'équivalent cherché.

Ce principe a déjà servi de base aux déterminations des équivalents du carbone par MM. Liebig et Redtenbacher (1), du zinc par M. Favre, et de l'uranium par M. Peligot.

12. Je me suis décidé à analyser l'oxalate d'argent. On sait qu'il se décompose avec une grande facilité; une chaleur très-douce le détruit, et occasionne une vive explosion: mais si l'on mélange intimement ce sel avec à peu près cinq ou six fois son poids de sable ou d'une autre matière inerte, la décomposition se produit encore à une basse température, sans secousse et avec la plus parfaite tranquillité.

Dans un petit matras B, *Pl. I, fig.* 1, j'introduis 100 ou 150 grammes de sable pur et très-blanc. La tare exacte de l'appareil étant déterminée avec le plus grand soin, je mêle peu à peu le sable, dans un mortier d'agate, avec un poids de sel évalué d'une manière approximative. En opérant avec précaution, jamais il ne se produit une perte sensible. Il suffit de placer le mortier sur une feuille de papier bien lisse pour s'assurer que pas un grain de sable ne s'échappe quand on fait le mélange avec lenteur. Une fois le sable et l'oxalate mêlés, je les verse dans le ballon, qui renferme ainsi un poids de sable bien connu, et une quantité d'oxalate qui doit être considérée comme indéterminée.

Le ballon en verre ordinaire peut contenir environ 150 grammes d'eau; son col est long de 15 ou 16 centimètres et large de 15 millimètres. On y adapte un bouchon percé de deux trous: le premier reçoit un tube *t* qui amène à volonté un courant d'air bien dépouillé d'acide carbonique par

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IV, page 87.

les appareils R, P, P′, P″, dont on conçoit facilement l'usage à la simple inspection de la figure; le second tube t' sert à conduire les gaz au travers de l'oxyde de cuivre contenu dans le tube C. Cette précaution m'a été commandée par la remarque suivante : au lieu de sable j'avais d'abord employé du sulfate de potasse pur et fondu, et il est arrivé, dans plusieurs essais, que le sulfate prit une teinte jaune et fournit une dissolution qui noircissait l'argent ou un fil de cuivre décapé. La production de sulfure ne peut s'expliquer sans admettre qu'il se forme, dans cette circonstance, une petite quantité d'oxyde de carbone pendant la décomposition de l'oxalate d'argent. Toutefois, en substituant le sable au sulfate, j'ai fait une expérience directe pour constater cette formation d'oxyde de carbone, mais je n'en ai pu obtenir aucune trace : 129 centimètres cubes du gaz obtenu se sont entièrement dissous dans la potasse.

L'acide carbonique, en sortant du tube C, traverse deux grands tubes de ponce sulfurique (1); il arrive ainsi parfaitement desséché dans les tubes T, T′, T″, destinés à l'absorber.

La décomposition de l'oxalate peut être conduite avec facilité : comme tous les sels du même acide, il noircit d'abord par l'action de la chaleur, et, à mesure que la température s'élève, cette couleur noire disparaît et fait place à un blanc légèrement grisâtre, ce qui permet de suivre aisément la marche de l'opération.

Quand le courant d'acide carbonique s'arrête malgré l'élévation de la température, on ouvre les robinets R et R′ : le balayage des gaz contenus dans le ballon commence aussitôt, et l'acide carbonique ne tarde pas à venir tout entier dans le tube T.

Il ne faut plus alors que procéder aux pesées dont le nombre se réduit à deux.

(1) J'ai imaginé la disposition représentée sur la *fig.* 4. On peut avec des tubes ainsi construits réunir une longueur de 8 ou 10 mètres de ponce dans un petit espace, et sans avoir autant à craindre les ruptures.

L'acide carbonique s'obtient en pesant les trois tubes T, T′, T″; et, pour diminuer autant que possible les chances d'erreur, j'ai toujours pris le poids des trois tubes ensemble, en leur faisant équilibre par un système de tubes exactement semblables (1). MM. Lecomte et Bianchi m'ont construit une excellente balance, sensible au milligramme, avec un kilogramme sur chaque plateau, ce qui m'a permis d'opérer sans difficultés et avec une grande précision.

Pour déterminer l'argent, il suffit de peser le ballon refroidi : l'augmentation de poids représente évidemment le métal. Je me suis assuré dans chaque analyse que le ballon lui-même n'éprouve à cet égard aucun changement.

Jusqu'ici l'expérience ne présente pas, comme on voit, d'autre embarras sérieux que le mélange du sel et du sable; il faut l'exécuter avec de grandes précautions. Je ferai toutefois observer qu'une perte légère, 2 ou 3 milligrammes par exemple, ne pouvait m'empêcher de reconnaître la différence supposée entre l'équivalent de M. Berzelius et celui que j'espérais obtenir; mais j'ai rencontré des obstacles inattendus dans la préparation même de l'oxalate d'argent.

13. J'ai d'abord employé l'oxalate d'argent neutre et l'acide oxalique pur : on peut obtenir ces deux matières dans un état de pureté vraiment complet, et si l'on verse une dissolution étendue, bouillante, d'azotate dans une solution pareillement étendue et bouillante d'acide oxalique, on obtient un précipité blanc éblouissant, qui ne subit aucune altération à l'abri de la lumière du jour. Il semble qu'après une trentaine de lavages par décantation à l'eau distillée bouillante, ce sel devrait être pur; mais j'ai reconnu qu'il n'en est point ainsi.

En effet, dans toutes les opérations que j'ai exécutées avec l'oxalate obtenu de cette manière, il s'est toujours produit, vers la fin de l'expérience, *une quantité plus ou moins con-*

---

(1) On sait que MM. Regnault, Dumas et Boussingault se servent de cet ingénieux procédé pour éviter des corrections toujours imparfaites.

sidérable de vapeurs rouges. Je donnerai les nombres obtenus dans deux opérations, sans les regarder, bien entendu, comme des déterminations exactes.

Première expérience.

Ballon et sable (tare)	95,582 gr
Ballon, sable et argent	81,283
Argent	14,299
Les trois tubes avant l'expérience	7,632
Les trois tubes après l'expérience	1,797
Acide carbonique	5,835

On aurait, d'après cette expérience et d'après la formule

$$C^2O^3AgO = Ag + 2CO^2:$$

$$\underset{2CO^2}{550} : \underset{Ag.}{x} :: 5,835 : 14,299,$$

et l'on trouve

$$x = 1347,8.$$

Les vapeurs rouges proviennent sans doute d'une petite quantité d'azotate d'argent retenu par le sel. En admettant que l'oxygène les ait suivies jusque dans la potasse, elles y ont reproduit de l'acide azotique, et le résultat précédent serait un minimum. En effet, dans l'oxalate, un équivalent d'argent correspond à une perte de 550, et dans l'azotate, à une perte de 675 (1).

Une autre portion du même oxalate fut ensuite soumise à l'analyse, en plaçant derrière l'oxyde de cuivre, dans le tube C, une colonne de cuivre métallique. Les vapeurs rouges se sont encore montrées ; mais le cuivre les a détruites, et j'ai obtenu les nombres suivants :

Deuxième expérience.

Ballon et sable (tare)	114,539 gr
Ballon, sable et argent	96,785
Argent	17,754

(1) L'azotate se sépare en argent Ag, en vapeurs rouges AzO^4 et oxygène O^2. $AzO^4 + O = 675$ sont seuls retenus par la potasse, l'autre équivalent d'oxygène s'échappe.

Les trois tubes avant l'expérience...	18,937
Les trois tubes après l'expérience...	11,720
Acide carbonique..................	7,217

Le calcul conduit pour cette expérience à

$$Ag = 1353,0.$$

En supposant, comme tout à l'heure, que les vapeurs rouges proviennent d'une certaine quantité d'azotate d'argent, on devrait prendre ce résultat pour un maximum, puisque les vapeurs qui correspondent à un résidu d'argent n'ont rien dû, cette fois, ajouter à l'acide carbonique; mais cette supposition ne permet pas de déduire une valeur entièrement exacte, et l'on ne peut s'y arrêter.

Le même oxalate fut soumis alors à de nombreux lavages par décantation à l'eau bouillante : après cinquante ou soixante de ces lavages, les liqueurs filtrées précipitaient encore légèrement par l'acide chlorhydrique, et il me sembla peu utile de prolonger une purification aussi difficile. Une certaine quantité du sel donna, par sa décomposition, les nombres qui suivent :

Troisième expérience.

Ballon et sable (tare)..............	gr 108,199
Ballon, sable et argent............	96,649
Argent........................	11,550
Les trois tubes avant l'expérience....	19,268
Les trois tubes après l'expérience...	14,565
Acide carbonique..................	4,703

Ce qui conduit à l'équivalent

$$Ag = 1350,73.$$

Dans cette expérience, il se produisit encore des vapeurs rouges sensibles.

Une nouvelle quantité d'oxalate d'argent fut préparée au moyen de l'azotate d'argent et de l'oxalate d'ammoniaque rendu très-légèrement acide par un petit excès d'acide oxalique. Le précipité qu'on obtient de cette manière n'est ja-

mais aussi cristallin que celui qui se forme avec l'acide oxalique seul. On obtient souvent par ce dernier procédé, dans des liqueurs très-acides, un oxalate cristallisé en aiguilles de 2 ou 3 millimètres de longueur, et ces aiguilles, qui se décomposent sans changer de forme, laissent un résidu d'argent flexible doué d'un grand éclat métallique. Toutefois la décomposition s'opère pour les deux sels avec la même netteté.

Voici les résultats fournis par le nouvel oxalate :

Quatrième expérience.

	gr
Ballon et sable (tare)................	127,090
Ballon, sable et argent............	116,299
Argent..............................	10,771
Les trois tubes avant l'expérience..	21,790
Les trois tubes après l'expérience..	17,403
Acide carbonique................	4,387

d'où

$$Ag = 1350,35.$$

Un deuxième sel, obtenu dans une autre préparation et par le même procédé, m'a fourni :

Cinquième expérience.

	gr
Ballon et sable (tare)	126,546
Ballon, sable et argent...........	117,872
Argent..............................	8,674
Les trois tubes avant l'expérience.	17,357
Les trois tubes après l'expérience.	13,824
Acide carbonique................	3,533

et le calcul donne

$$Ag = 1350,32.$$

Il est inutile de dire que les sels employés dans les trois dernières expériences ont été préparés avec les soins les plus minutieux. Les lavages ont toujours été faits par décantation à l'eau bouillante, et pour chaque échantillon leur nombre a été porté au moins jusqu'à cent. Ces efforts n'ont pas suffi pour débarrasser l'oxalate des traces d'azotate que les ana-

lyses y ont toujours révélées : dans les dernières expériences comme dans les premières, il y a toujours eu des vapeurs rouges manifestes (1).

Le seul moyen de vérifier les trois derniers résultats et de lever les doutes qu'on pourrait conserver malgré leur grande concordance, c'était évidemment d'écarter l'acide azotique en faisant usage d'un autre sel que l'azotate d'argent pour préparer l'oxalate de ce métal. J'ai eu recours à l'acétate, qui peut s'obtenir aisément dans un état de pureté parfaite, et qui présente une solubilité suffisante. Quelques détails sur les précautions que j'ai prises pour obtenir un oxalate pur au moyen de ce sel prouveront, je l'espère, à l'Académie, que rien n'a été négligé de ce qui devait conduire à des résultats exacts dans une étude dont les difficultés sont si grandes.

L'argent obtenu par la décomposition de son azotate dans une capsule de porcelaine (2), et fondu dans un creuset de même substance, fut converti en azotate et rendu bien neutre par la fusion. Le sel dissous dans l'eau, puis décomposé par la potasse pure, fournit de l'oxyde d'argent qui fut lavé par décantation à l'eau très-chaude, longtemps après que 50 grammes d'eau de lavage évaporés ne donnaient plus le caractère de l'acide azotique avec l'acide sulfurique et le sulfate de fer de M. Desbassyns de Richemont. L'oxyde lui-même fut essayé par ce procédé si délicat, et en opérant sur environ 3 grammes je n'ai pas trouvé trace d'acide azotique.

---

(1) La persistance des sels insolubles d'argent à retenir ainsi des traces d'azotate est presque générale ; mais la quantité du sel retenu, dans le cas de l'oxalate, serait certainement trop faible pour qu'on reconnût sa présence par toute autre méthode analytique. 10 grammes d'oxalate essayés par l'acide sulfurique et le sulfate de fer n'ont pas donné de coloration certaine.

(2) L'argent présente alors à un haut degré la faculté connue d'absorber l'oxygène ; au moment où il se fige, un dégagement considérable a lieu par plusieurs ouvertures, et lance des gouttelettes de métal dans toutes les directions.

Il fut alors versé dans de l'acide acétique bien exempt d'acide chlorhydrique ou sulfurique : la liqueur filtrée produisit une belle cristallisation d'acétate qu'on sépara des eaux mères, et qui servit à obtenir l'oxalate d'argent. Par le mélange d'une dissolution étendue d'acétate avec une dissolution d'acide oxalique bien pur, on reproduit un sel parfaitement blanc qui sèche promptement dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, et se trouve propre à l'analyse.

Voici les nombres fournis par ce nouveau sel :

Sixième expérience.

	gr
Ballon et sable (tare)........... ...	12,6960
Ballon, sable et argent.............	1,2605
Argent..........................	11,4355
Les trois tubes avant l'expérience...	14,969
Les trois tubes après l'expérience...	10,311
Acide carbonique..................	4,658

Ces nombres conduisent à

$$Ag = 1350,26.$$

Ce résultat s'accorde si bien avec les précédents, que je n'ai pas cru devoir faire une seconde expérience avec le même oxalate ; il suffit, je pense, pour prouver que les vapeurs rouges n'ont pas eu d'influence sensible dans l'analyse des trois sels obtenus avec l'azotate d'argent : ces vapeurs ne se sont montrées que pendant un instant très-court, au moment où la décomposition de l'oxalate venait de s'achever, et elles étaient si peu abondantes, qu'une personne étrangère ne les eût certainement pas aperçues sans avoir été avertie.

J'ajouterai que tous ces sels ont été préparés, le soir, à la lumière d'une lampe, et qu'ils ont été conservés soigneusement dans l'obscurité jusqu'au moment de l'analyse : ils n'avaient reçu de la lumière aucune altération et se trouvaient toujours parfaitement blancs.

14. L'acétate dont j'ai parlé n'avait pas été consacré tout

entier à la préparation de l'oxalate : il me restait de très-beaux cristaux que je m'empressai de soumettre à l'analyse, en faisant usage d'un procédé peu différent du premier.

A la suite du robinet R', *fig.* 2, je place un tube qui conduit l'air dans une petite cloche renfermant quelques centimètres cubes de mercure. Quand il a traversé ce liquide, l'air pénètre dans la première partie H d'un tube à analyse auquel on adapte le tube S par un bon bouchon recouvert d'un tube de caoutchouc. La deuxième partie G renferme l'acétate contenu dans un tube intérieur ouvert aux deux extrémités. La troisième partie F est remplie d'oxyde de cuivre, qui ne doit pas être trop fin. Vient ensuite un tube à acide sulfurique, et tout l'appareil propre à absorber la potasse, comme dans le cas de l'oxalate.

L'acétate n'a pas besoin d'être pesé d'avance; il suffit de connaître les poids de l'acide carbonique et de l'argent, ce qui ne présente aucune difficulté sérieuse. En effet, l'acide carbonique s'obtient aisément en déterminant l'augmentation de poids des trois tubes T, T', T'', comme je l'ai dit précédemment; pour connaître le poids du métal, il faut couper, après l'opération, les deux tubes *m*, *n*, peser les tubes G, dissoudre l'argent et les peser de nouveau quand le métal est enlevé.

Il est nécessaire que les tubes F, G, H se continuent sans ligature, parce que l'acide acétique concentré, produit dans la décomposition, ne serait pas retenu par les tubes de caoutchouc. Le tube H n'est destiné qu'à prévenir l'action de l'acide qu'une décomposition trop vive repousse parfois vers le robinet R' : il offre un espace où l'acide se condense, et la cloche K l'empêche absolument de rétrograder. Au reste, on évite entièrement ce retour en conduisant l'opération avec lenteur, et en maintenant un courant d'air pendant toute sa durée. Ces diverses précautions suffisent pour conduire à des résultats exacts.

Les cristaux d'acétate se décomposent presque sans chan-

r de forme, et l'argent qu'ils fournissent est parfaitement r lorsqu'on a eu soin de faire passer un courant d'air à surface convenablement chauffée. Voici les résultats que ont fournis les analyses :

I.

	gr
Tubes et argent (tare)...............	27,344
Tubes seuls.........	19,261
Argent	8,083
Les trois tubes avant l'expérience....	37,612
Les trois tubes après l'expérience....	31,027
Acide carbonique..................	6,585

.a formule

$$C^4 H^3 O^3, AgO$$

résente, comme on sait, l'acétate d'argent. Tout le car-e étant brûlé pour former de l'acide carbonique, on voit à 1 équivalent d'argent répondent 4 équivalents de cet le, ou une quantité double de celle qui se forme avec alate. Il faut donc écrire la proportion

$$\underset{4\,CO^2}{1100} : \underset{Ag.}{x} :: 6,5805 : 8,083,$$

ui conduit à

$$x = 1350,23.$$

e même sel a donné, dans une autre expérience :

II.

	gr
Tubes et argent (tare)..............	17,437
Tubes seuls......................	28,652
Argent..........................	11,215
Les trois tubes avant l'expérience...	31,027
Les trois tubes après l'expérience....	21,892
Acide carbonique..................	9,135

ui conduit à

$$Ag = \quad 0,46.$$

ne troisième analyse fut faite avec un sel provenant de ême préparation, et qu'on avait fait cristalliser une fois lus. Voici les nombres :

III.

Tubes seuls (tare)................	33gr,278
Tubes et argent...............	18,927
Argent........................	14,351
Les trois tubes avant l'expérience....	18,0150
Les trois tubes après l'expérience....	6,3215
Acide carbonique..................	11,6935

d'où

Ag = 1349.99.

Le même sel, soumis à une nouvelle cristallisation, do
les résultats suivants :

IV.

Tubes seuls (tare)..................	28gr,437
Tubes et argent....................	19,407
Argent..........................	9,030
Les trois tubes avant l'expérience...	22,226
Les trois tubes après l'expérience...	14,868
Acide carbonique..................	7,358

d'où l'on tire

Ag = 1349.96.

J'ai fait une nouvelle préparation d'acétate en me serv
d'argent réduit du chlorure par le gaz hydrogène et a
toutes les précautions que j'ai indiquées. Ce sel, cristal
trois fois, a donné les mêmes résultats que le précéd
ainsi qu'on peut en juger par les chiffres qui suivent :

V.

Tubes seuls (tare)..................	28gr,203
Tubes et argent....................	7,976
Argent..........................	20,227
Les trois tubes avant l'expérience...	30,403
Les trois tubes après l'expérience...	13,928
Acide carbonique..................	16,475

ce qui donne

Ag = 1350,51.

Je n'ai pas cru devoir faire d'autres analyses du même s

la concordance des résultats est aussi grande qu'on peut l'espérer. Les expériences faites avec l'acétate donnent un équivalent plus faible que celles de l'oxalate, mais la différence est vraiment négligeable.

15. Tous les nombres sont résumés dans le tableau suivant :

	Oxalate.		Acétate.
Troisième expérience..	1350,73	I........	1350,23
Quatrième expérience..	1350,35	II.......	1350,46
Cinquième expérience..	1350,32	III......	1349,99
Sixième expérience....	1350,26	IV......	1349,96
	166	V.......	1350,51
			251,15
Moyennes....	1350,415		1350,23

	1350,415
	1350,230
	645
Moyenne des moyennes	1350,3225

16. Si l'on se reporte maintenant aux résultats fournis par la réduction du chlorure d'argent, on peut obtenir l'équivalent du chlore en posant la proportion

$$\underset{\text{Argent.}}{100} : \underset{\text{Chlore.}}{32,736} :: \underset{\text{Ag}}{1350,3225} : \underset{\text{Cl}}{x},$$

ce qui donne

$$\text{Cl} = 442,041.$$

Les deux équivalents déterminés par ces expériences se confondent, pour ainsi dire, avec ceux que M. Berzelius avait obtenus par une méthode bien différente, et ils s'éloignent fort peu de ceux que M. Marignac a trouvés par la même méthode. Cependant leur différence avec ces derniers est sensible, et elle n'est pas négligeable dans certains cas, par exemple lorsqu'on veut se servir des équivalents du chlore et de l'argent pour déterminer ceux des autres corps simples, ainsi que M. Pelouze l'a fait récemment dans un travail remarquable (1).

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tome XX, page 1047.

J'ai dû chercher avec attention la cause de cette
dance.

17. MM. Berzelius et Marignac ont fait la même
d'expériences, savoir :

1°. L'analyse du chlorate de potasse;
2°. Celle du chlorure de potassium;
3°. Celle du chlorure d'argent.

Les équivalents du chlore et de l'argent déterminés
ces chimistes subissent l'influence des erreurs possibles
les trois analyses. Ils sont entièrement liés, comme je
déjà fait remarquer, à l'expérience du chlorate de pot
et il est facile de juger que la plus faible erreur de cette
termination amène des variations assez fortes dans le
des deux équivalents.

En faisant usage de la série d'expériences que je
de décrire, l'équivalent de l'argent se rattache immédi
ment à celui du carbone par les analyses de l'oxalat
de l'acétate de ce métal. L'équivalent du chlore est
suite fourni par la réduction du chlorure d'argent. Or
quivalent du carbone est fixé d'une manière rigour
et mes expériences sur les deux sels organiques d'argent
sentent une si grande concordance, qu'il est, je crois,
cile de supposer une erreur notable dans les nombres que
obtenus pour le métal. On ne peut guère non plus élever
doute sur les chiffres de la réduction du chlorure d'arg
car l'expérience est une des plus simples et des plus
qu'on puisse exécuter dans ce genre de recherches; d'aill
mes nombres sont presque identiques avec ceux de MM.
zelius et Marignac. Restent les analyses du chlorure de
tassium et du chlorate de potasse sur lesquelles je me tr
vais amené naturellement à élever quelques doutes.

On a vu plus haut que je n'avais pas osé d'abord répé
les expériences faites par des chimistes si distingués; mai
n'avais plus désormais que ce moyen de dissiper mon inc
titude, et il m'a semblé, qu'en tout état de choses,

chimistes trouveraient peut-être quelque intérêt à pouvoir comparer deux séries d'expériences exécutées par la même personne.

18. En premier lieu, j'ai entrepris l'analyse du chlorure de potassium.

Une certaine quantité de chlorate de potasse bien pur fut calcinée dans une cornue de verre ou dans un creuset de platine et portée jusqu'à la fusion. Le chlorure formé fut introduit, pendant qu'il était encore chaud, dans un flacon à l'émeri où son refroidissement pût s'opérer à l'abri de toute humidité. Pour déterminer son poids, on fit la tare du flacon, et, après en avoir fait sortir la quantité de sel nécessaire à l'analyse, on rétablit exactement l'équilibre. Le chlorure, dissous dans un ballon et traité par un excès d'azotate d'argent, produisit du chlorure d'argent auquel on conserva toute sa blancheur en prenant soin de n'opérer que le soir. Après une dizaine de lavages par décantation à l'eau bouillante, ce corps fut réuni sur un filtre et fondu avec les précautions habituelles. Voici les nombres que j'ai obtenus :

		Chlorure de potassium.	Chlorure d'argent.
Chlorure obtenu dans le verre....	I.......	10,7000	20,627
	II......	10,5195	20,273
Chlorure obtenu dans le platine..	III.....	8,5870	16,556
		29,8065	57,456

Ces nombres sont bien peu différents de ceux de MM. Berzelius, Marignac et Pelouze, comme on peut en juger par les chiffres suivants:

100 de chlor. de potass. ont donné 192,40 de chlor. d'arg. (M. Berzelius).
100 de chlor. de potass. ont donné 192,35 de chlor. d'arg. (M. Marignac).
100 de chlor. de potass. ont donné 192,19 de chlor. d'arg. [M. Pelouze (1).]
100 de chlor. de potass. ont donné 192,75 de chlor. d'arg. (mes analyses).

Cependant la quantité de chlorure d'argent que j'ai pu obtenir avec 100 parties de chlorure de potassium est un

(1) Mémoire *déjà cité*.

peu plus forte que dans les expériences de ces trois chimistes: cela ne peut tenir à la méthode analytique, car MM. Berzelius et Marignac ont fait usage du même procédé. Comme, en outre, on ne court aucune chance de gain dans cette analyse, il est vraisemblable que la différence tient seulement à ce que j'ai toujours opéré sur le chlorure fondu, tandis que ces trois messieurs ont employé le sel cristallisé.

19. Si maintenant on cherche à déduire l'équivalent du potassium des trois expériences qui précèdent, en adoptant les nombres 442,04 et 1350,32, on trouve :

57,456	:	29,8065	::	1792,36	:	x,
Chlorure d'argent.		Chlor. de potass.		1350,32 + 442,04		K Cl.

Et cette proportion donne...	KCl =	929,824
Si l'on retranche...........	Cl.......	442,040
On obtient................	K.......	487,784

M. Berzelius avait obtenu...........	489,915
M. Marignac.................	488,857
M. Pelouze........................	489,300

20. Voici donc les trois équivalents du chlore, de l'argent et du potassium, déterminés par deux séries d'expériences différentes.

La première, celle de MM. Berzelius et Marignac, embrasse d'abord, et comme point de départ, l'analyse du chlorate de potasse, puis l'analyse du chlorure de potassium et celle du chlorure d'argent.

La deuxième série décrite dans ce Mémoire s'appuie sur l'équivalent du carbone, et comprend les analyses de l'oxalate et de l'acétate d'argent, celle du chlorure de ce métal et celle du chlorure de potassium.

Ces deux séries, dans lesquelles une seule analyse a été faite par une méthode commune, conduisent à des nombres sensiblement différents; et, puisque M. Berzelius a donné la préférence aux résultats de M. Marignac sur les siens propres, c'est avec les nombres de ce savant chimiste que je dois maintenant comparer les miens.

21. La question peut être précisée par la considération suivante :

Si mes expériences sont exactes, la composition du chlorate de potasse doit être ainsi représentée :

1 équivalent de chlore.....	442,040	929,824
1 équivalent de potassium..	487,784	
6 équivalents d'oxygène....		600,000
1 équivalent de chlorate...		1529,824

et si l'on établit la proportion

$$\underset{KO,\,ClO^5}{1529,824} : \underset{KCl.}{929,824} :: 100 : x,$$

on trouve pour la valeur de x le nombre 60,780 ; c'est-à-dire que 100 parties de chlorate doivent laisser par la calcination 60,780 de chlorure de potassium.

Or M. Marignac, après des recherches nombreuses et délicates, a trouvé que le résidu des 100 parties de chlorate n'est pas moindre que 60,839.

La différence entre 60,780 et 60,839 ne s'élève guère qu'à $\frac{1}{1021}$, et il est difficile de la constater par l'expérience. En songeant que M. Berzelius, M. Pelouze, et M. Marignac lui-même, avaient trouvé dans des expériences antérieures un nombre plus fort, 60,85, j'ai dû craindre de ne rencontrer qu'un échec en répétant moi-même cette dernière analyse. Mais, contre mon attente, le résultat s'est montré favorable, et j'ose croire qu'il restera démontré par les expériences dont je vais donner les détails, que les chiffres de la décomposition du chlorate de potasse sont plus exactement représentés par les nombres déduits de mes analyses que par ceux qu'on admet jusqu'à présent.

Décomposition du chlorate de potasse.

22. Le sel dont j'ai fait usage a été purifié de la manière suivante : on le fit dissoudre dans l'eau chaude, et l'on ajouta quelques gouttes de potasse pour décomposer les traces de chlorure de fer et de manganèse dont il est presque

toujours souillé : ces deux corps sont, comme on sait, les causes de la coloration que présente alors le chlorate quand on le fait fondre. La liqueur filtrée fut ensuite acidulée faiblement par l'acide chlorhydrique, et le sel qui s'en séparait, soumis à douze ou quinze cristallisations dans l'eau pure, me sembla présenter toutes les garanties désirables.

Mais si la préparation du chlorate de potasse n'est sujette à aucune difficulté réelle, il n'en est pas de même de son analyse. Cette opération m'a paru la plus délicate et la plus difficile de toutes, et ce n'est qu'après bien des tentatives infructueuses que j'ai pu obtenir des chiffres assez concordants pour n'être plus inquiet de leur exactitude.

Lorsqu'on chauffe le chlorate, même avec précaution, et dans un vase fermé comme une cornue de verre, l'oxygène se dégage toujours en si grande quantité dans un point donné, qu'il projette et entraîne des gouttelettes du liquide au sein duquel il prend naissance. Ces gouttelettes, solidifiées par le refroidissement qu'elles éprouvent à la partie supérieure de la cornue, se déposent partout sur ses parois et dans toute la longueur du col sous la forme d'une poussière très-fine ; une quantité plus ou moins grande de cette poussière serait même expulsée par le gaz, si l'on ne prenait la précaution de s'opposer à son entraînement. On conçoit qu'au début de l'expérience les particules projetées sont entièrement formées de chlorate non décomposé, tandis qu'à la fin elles ne renferment que du chlorure ; et en supposant que la décomposition eût été conduite avec régularité, la proportion du chlorate et celle du chlorure doivent être à peu près égales. Un essai préalable m'a prouvé qu'il en est ainsi : 15,5 milligrammes du mélange pris au bec d'une cornue m'ont donné 14 milligrammes de chlorure d'argent, qui correspondent sensiblement à 8 milligrammes de chlorure de potassium.

De là résultent deux choses :

1°. Que la portion de matière solide expulsée par le gaz

oxygène, et recueillie dans des appareils convenables, ne doit pas être considérée comme du chlorure de potassium pur;

2°. Que lorsque la calcination du chlorate contenu dans la panse de la cornue se trouve terminée, on doit encore chauffer jusqu'au rouge toutes les autres parties du vase, de manière à décomposer le chlorate ou l'heptachlorate qui s'y sont déposés.

On voit que l'expérience présente des difficultés assez grandes, aussi bien dans son exécution que dans l'appréciation de ses résultats.

Voici d'abord les précautions que j'ai prises pour l'exécuter d'une manière exacte : le sel, desséché dans une étuve à la température de 200 degrés, ou même fondu dans un bain d'alliage fusible (ce qu'on peut faire sans le décomposer), fut introduit dans une cornue de verre très-dur, et dont le bec effilé s'adaptait par un tube de caoutchouc à l'appareil représenté *fig.* 3. F est un tube rempli d'amiante sec; E un tube de ponce sulfurique; D un second tube semblable; B un appareil à potasse; A un tube de ponce sulfurique. Les deux tubes E, F sont destinés à arrêter la matière saline projetée par le gaz, et pour bien constater qu'ils font rigoureusement cet office, j'ai ajouté les trois tubes A, B, D dont voici la destination : si quelque parcelle appréciable du sel entraîné pouvait traverser le tube F, à coup sûr elle serait arrêtée dans le tube suivant qui renferme de la ponce sulfurique, et puisqu'elle se compose de chlorate, d'heptachlorate et de chlorure, il se produirait nécessairement du chlore, de l'oxyde de chlore et de l'acide chlorhydrique que la potasse contenue dans l'appareil B ne manquerait pas d'absorber.

Cet appareil m'a permis de fixer les résultats de la décomposition du chlorate avec une très-rigoureuse exactitude. En effet, j'ai reconnu d'abord que les deux tubes E, F suffisent parfaitement à retenir les particules salines quand

le dégagement de gaz n'est pas trop rapide; les tubes A, B, D n'éprouvent pas la plus légère augmentation de poids, et si je les ai conservés dans toutes mes analyses, c'est que le tube à potasse me donnait un moyen simple de régler la marche de la décomposition plutôt qu'il me servait de contrôle.

Le sel fut chauffé tantôt à l'aide d'une lampe d'alcool à large mèche, et tantôt avec le charbon; quand le dégagement d'oxygène avait complétement cessé, le chlorure de potassium étant déjà ramolli, je séparais la cornue de l'appareil ABDEF pour déterminer aisément la fusion complète du chlorure, et faire rougir à la lampe tous les points de la voûte et du col recouverts de matière saline. Les cinq tubes, dont le poids total ne dépassait pas 200 grammes, ont été pesés ensemble.

Voici les résultats des analyses :

I.

	gr		gr
Cornue	29,848	Les cinq tubes avant l'expér.	15,857
Cornue et chlorate	8,781	Les cinq tubes après l'expér.	15,848
Chlorate séché	21,067	Sel entraîné	0,009

	gr
Cornue lavée	29,810
Cornue et chlorure	17,011
Chlorure fondu	12,799

Les 9 milligrammes de sel entraîné peuvent être considérés, sans erreur sensible, comme formés de 4^milligr^,5 de chlorate et 4^milligr^,5 de chlorure. Le poids du chlorate réellement décomposé n'est donc que de 21,067 — 0,0045 = 21,0625. Le chlorure devient, par la même raison,

$$12,799 + 0,0045 = 12,8035,$$

et l'on a cette proportion

$$21,0625 : 12,8035 :: 100 : x.$$

La valeur de x ou le résidu pour 100 a été de 60,788.

II.

Cornue (tare)...........	21,153 gr	Les cinq tubes avant l'expér.	17,537 gr
Cornue et chlorate......	0,298	Les cinq tubes après l'expér.	17,527
Chlorate séché.........	20,855	Sel entraîné.............	0,010

Cornue lavée...........	21,108 gr
Cornue et chlorure......	8,438
Chlorure fondu.........	12,670

Le chlorate réellement décomposé a été de 20,850, et le chlorure produit de 12,675.

Ces nombres conduisent à 60,790.

III.

Cornue (tare)...........	29,848 gr	Les cinq tubes avant l'expér.	17,437 gr
Cornue et chlorate......	16,817	Les cinq tubes après l'expér.	17,428
Chlorate fondu.........	13,031	Sel entraîné.............	0,009

Cornue lavée............	29,812 gr
Cornue et chlorure......	21,898
Chlorure fondu.........	7,914

Le chlorate réellement décomposé a été de 3,0265, et le chlorure, de 7,9185.

Ce qui conduit à 60,793.

IV.

Cornue (tare)...........	48,100 gr	Les cinq tubes avant l'expér.	6,341 gr
Cornue et chlorate......	18,716	Les cinq tubes après l'expér.	6,330
Chlorate séché..........	29,384	Sel entraîné..............	0,011

Cornue lavée...........	48,069 gr
Cornue et chlorure.......	30,215
Chlorure fondu..........	17,854

Le chlorate décomposé n'est que de 29,3785, et le chlorure, de 17,8595.

Ces nombres donnent 60,791.

V.

Cornue (tare)...........	$48^{gr},1800$	Les cinq tubes avant l'expér.	$6^{gr},244$
Cornue et chlorate......	8,9565	Les cinq tubes après l'expér.	6,230
Chlorate fondu..........	39,2325	Sel entraîné...............	0,014

Cornue lavée............	$48^{gr},138$
Cornue et chlorure.......	24,302
Chlorure fondu..........	23,836

Le chlorate décomposé a été de 39,2255, et le chlorure, de 23,843.

Ce qui conduit à 60,785.

VI.

Cornue (tare)...........	$30^{gr},2285$	Les cinq tubes avant l'expér.	$8^{gr},066$
Cornue et chlorate......	0,9910	Les cinq tubes après l'expér.	8,053
Chlorate séché..........	29,2375	Sel entraîné...............	0,013

Cornue lavée............	$30^{gr},1865$
Cornue et chlorure.......	12,4220
Chlorure fondu..........	17,7645

Le chlorate décomposé a été de 29,231, et le chlorure, de 17,771.

On obtient 60,795.

VII.

Cornue (tare)...........	$36^{gr},152$	Les cinq tubes avant l'expér.	$5^{gr},123$
Cornue et chlorate......	0,405	Les cinq tubes après l'expér.	5,113
Chlorate fondu..........	35,747	Sel entraîné...............	0,010

Cornue lavée............	$36^{gr},113$
Cornue et chlorure......	14,389
Chlorure fondu..........	21,724

Le chlorate décomposé a été de 35,742, et le chlorure, de 21,729.

Ce qui donne 60,795.

Le tableau suivant résume ces expériences :

	CHLORATE.	CHLORURE.	SEL entraîné.	CHLORATE réel.	CHLORURE réel.	CHLORURE pour 100.
	gr	gr	gr	gr	gr	
1	21,0670	12,7990	0,009	21,0625	12,8035	60,788
2	20,8550	12,6700	0,010	20,8500	12,6750	60,790
3	13,0310	7,9140	0,009	13,0265	7,9185	60,793
4	29,3840	17,8540	0,011	29,3785	17,8595	60,791
5	39,2325	23,8360	0,014	39,2255	23,8430	60,785
6	29,2375	17,7645	0,013	29,2310	17,7710	60,795
7	35,7470	21,7240	0,010	35,7420	21,7290	60,795
						637
					Moyenne...............	60,791

Tels sont les résultats que j'ai obtenus par l'analyse du chlorate de potasse. On voit qu'ils sont tous inférieurs aux chiffres de MM. Berzelius, Pelouze et Marignac. Ils sont un peu supérieurs à celui qui se trouve fixé par mes propres déductions. Cependant la différence de la moyenne 60,791 avec le nombre 60,780 est assez faible pour que je n'hésite pas à y voir la confirmation des premières expériences contenues dans ce Mémoire.

Je dois faire observer que je n'ai pu parvenir à des résultats concordants avant d'avoir reconnu l'altération des cornues qui se trouve indiquée par les nombres écrits dans les pages précédentes. Pour toutes les pesées d'une même expérience, la tare était constante, et l'on voit que *ces vases ont augmenté considérablement de poids*. Ainsi, dans la première expérience, la cornue, sortant du magasin, exigeait un poids de 29gr,848 pour équilibrer la tare, et après la fusion du chlorure, il ne fallait plus que 29gr,810; l'accroissement a été de 0,038 dans la première analyse; de 0,045 dans la deuxième; de 0,036 dans la troisième; de 0,031 dans la quatrième; de 0,051 dans la cinquième; de 0,042 dans la sixième, et de 0,039 dans la septième.

Cette altération ne provient pas assurément d'une action chimique du verre sur le chlorate ou le chlorure. Ce dernier, même après avoir été fondu, se détache parfaitement de toute la surface intérieure des cornues qui conserve le plus brillant poli : c'est la face extérieure qui absorbe les cendres du charbon sans qu'on puisse toujours reconnaître à la vue les modifications produites. Dans plusieurs expériences, l'état du verre avait si peu changé, que l'œil le plus exercé n'aurait soupçonné qu'avec peine une altération notable.

Je me hâte de dire qu'il ne faudrait certainement point attribuer la différence des résultats de M. Marignac et des miens à ce qu'un chimiste si distingué n'aurait pas aperçu cette cause d'erreur. Les détails de ses expériences ne sont pas publiés; mais je tiens pour certain qu'il a employé des vases plus réfractaires que ceux dont nous disposons à Paris, ou bien qu'il a tenu compte de leur variation de poids; si le résidu de chlore est plus faible dans mes expériences, je pense que cela tient à ce que j'ai poussé la décomposition jusqu'au point de rendre la fusion complète dans toutes les parties des vases (1).

23. Depuis que j'ai entrepris ces recherches, plusieurs chimistes ont publié des travaux qui se rattachent au même sujet.

M. Gerhardt a fait l'analyse du chlorate de potasse, et il a cru pouvoir déduire de ses expériences que le résidu de chlorure est beaucoup supérieur au nombre de M. Marignac. Ainsi, au lieu de 60,839 pour 100 de chlorate, M. Gerhardt a jugé que le poids du chlorure s'élève à 60,95 (2).

---

(1) Il ne m'a pas été possible jusqu'ici de me procurer des cornues capables de résister à la chaleur de fusion du chlorure de potassium. On m'a fait espérer de m'en procurer dans quelque temps, et je répéterai sur-le-champ l'analyse.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXI, page 1280, n° 23.

M. Faget, préparateur à la Faculté des Sciences de Montpellier, a aussi présenté une Note relative à l'équivalent du chlore, mais cette Note n'a pas été publiée (1).

Je n'examinerai pas le plus ou moins de fondement des assertions de M. Gerhardt, parce que M. Marignac y a répondu par des observations pleines de justesse.

24. La discussion à laquelle M. Marignac s'est ainsi trouvé conduit (2) lui a donné l'occasion de publier quelques expériences inédites relatives à l'acétate d'argent. Cet habile chimiste a trouvé, par la décomposition du sel opérée *sans doser l'acide carbonique*, un équivalent d'argent égal à 1349,6. Le même équivalent, déduit de la série d'analyses connue depuis longtemps, et que j'ai retracée plus haut, se trouve identique avec ce nouveau nombre; en effet, il est égal à 1349,66.

Cette concordance vraiment extrême et l'habileté si justement reconnue de M. Marignac m'obligent à présenter mon opinion sur les causes de la discordance qui existe entre ses résultats et les miens. Le désaccord me paraît tenir évidemment aux deux faits que voici :

1°. L'analyse de l'acétate d'argent a été exécutée par M. Marignac sans doser l'acide carbonique, ainsi que je viens de le dire. Le calcul était basé sur le poids du sel pris avant l'expérience, et sur celui de l'argent qu'on obtenait après la décomposition. On comprend que les résultats déterminés de cette manière reposent sur l'emploi de 2 équivalents, celui de l'eau et celui de l'acide carbonique, ce qui présente nécessairement un peu moins de certitude que la méthode dont j'ai fait usage, et qui rattache l'équivalent de l'argent à l'équivalent de l'acide carbonique seul. On voit surtout que, pour peu que le sel ait conservé quelque trace d'humidité, ce qui est toujours difficile à éviter, même

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXII, page 224, n° 5.

(2) *Supplément à la Bibliothèque universelle de Genève*, n° 1, p. 53, 1846.

pour l'acétate d'argent, les résultats des analyses sont soumis à des chances de diminution pour l'équivalent du métal.

2°. Le chlorate de potasse ne donne pas un résidu aussi fort que celui qu'on avait admis jusqu'à présent. Je n'hésite pas à insister sur ce point, et j'ose espérer que les expériences ultérieures confirmeront entièrement celles que je viens de présenter à l'Académie.

Ces considérations suffisent, à mon avis, pour expliquer les différences, assez légères d'ailleurs, qui existent entre les résultats des chimistes célèbres auxquels nous devons les premières déterminations sur ce sujet et les nombres que je propose aujourd'hui.

25. Le tableau suivant permet de comparer les équivalents de M. Marignac avec ceux qui se déduisent de mes expériences :

	D'après M. Marignac.	D'après mes analyses.
Le chlore.........	443,28	442,04
L'argent..........	1349,66	1350,32
Le potassium......	488,86	487,78

Ces derniers nombres ne permettent, pas plus que les précédents, de ranger les équivalents du chlore, de l'argent et du potassium parmi les *multiples de l'équivalent* de l'hydrogène.

26. Peut-on les considérer comme des *multiples de l'atome* 6,25?

Remarquons d'abord que l'on a

$$6,25 \times 71 = 443,75$$
$$6,25 \times 78 = 487,50$$
$$6,25 \times 216 = 1350,00$$

Ces nombres diffèrent bien peu de ceux qu'on admet généralement et de ceux que j'ai trouvés dans mes expériences; pour bien sentir cette vérité, le mieux n'est pas de faire porter la comparaison sur les équivalents déduits d'une série d'*analyses conjuguées*, si l'on peut s'exprimer ainsi, mais

plutôt de mettre les résultats obtenus *dans chaque analyse* en regard de ceux qu'on doit obtenir avec les équivalents théoriques. On évite ainsi plus sûrement de combiner des erreurs qui s'accumulent souvent dans les déterminations successives, et dépassent à la fin les limites même de l'observation commune. Je crois qu'on en verra la preuve dans ce qui va suivre.

Si nous admettons, pour un moment, les nombres 443,75, 487,5, 1350, on est conduit aux résultats suivants :

100 d'argent s'unissent à..................		32,870 de chlore;
100 de chlorure de potassium.........	=	192,62 de chlorure d'argent;
100 de chlorate de potasse...........	=	60,82 de chlor. de potassium.

J'ai obtenu

100 d'argent s'unissent à.................		32,736 de chlore;
100 de chlorure de potassium........	=	192,70 de chlorure d'argent;
100 de chlorate de potasse..........	=	60,79 de chlor. de potassium.

La différence des résultats de l'analyse avec les nombres théoriques peut véritablement être négligée pour les deux derniers, mais l'analyse du chlorure d'argent ne paraît pas pouvoir être entachée d'une erreur aussi forte; mes expériences de réduction par l'hydrogène présentent une si grande concordance, qu'elles semblent refuser tout soutien à l'hypothèse que j'examine en ce moment.

27. Cependant j'ai opéré sur des poids assez faibles, et il arrive, dans ce cas, qu'une erreur légère modifie les résultats d'une manière très-sensible, et ne permet de saisir qu'avec de grandes difficultés le rapport véritable des deux équivalents. Voulant m'assurer par des expériences nouvelles que les premiers résultats approchaient suffisamment de la vérité, j'ai préparé du chlorure d'argent avec des précautions excessives, et je n'ai pas employé pour son analyse moins de 28 à 30 grammes à la fois. J'ai pu reconnaître ainsi que la composition de ce corps était vraiment un peu différente, et qu'elle peut se représenter presque exactement par les nombres *qui correspondent aux* multiples 443,75 et 1350.

Voici le détail des analyses :

Première expérience. 28,278 de chlorure ont donné 21,284 d'argent et 6,994 de chlore.

Seconde expérience. 30,387 de chlorure ont donné 22,872 d'argent et 7,515 de chlore.

Ces deux expériences ont été faites en plaçant le chlorure dans une double nacelle de platine, ce qui est presque nécessaire pour éviter le débordement de la substance fondue lorsque sa quantité est si considérable : le tube dans lequel on exécutait la décomposition était lui-même entouré d'une feuille métallique. Le verre qui provenait de la fabrique de Plaine-de-Walsh, et qui avait si bien résisté dans mes premières expériences, a été cette fois profondément attaqué ; mais les nacelles se sont maintenues parfaitement isolées dans l'intérieur du tube.

On déduit de ces expériences :

100 d'argent s'unissent à.....	32,860 de chlore;
100 d'argent s'unissent à.....	32,853 de chlore.
	113
Moyenne........	32,8565

Ce résultat s'accorde presque entièrement avec l'hypothèse dont il s'agit, et me semble tout à fait propre à lui donner un grand appui.

La différence qu'il présente avec mes premiers nombres tient sans nul doute à l'une des deux circonstances que je vais indiquer ou peut-être même à toutes deux :

1°. A l'influence qu'une même erreur de pesée produit quand on opère sur des poids faibles ou forts ; et, pour me faire bien comprendre, je citerai un exemple : si les équivalents du chlore et de l'argent sont 442,04 et 1350,32, $4^{gr},355$ de chlorure employés dans la première expérience (10) ont dû laisser 3,281 d'argent ; si les mêmes équivalents sont 443,75 et 1350, ils auraient dû laisser 3,278, c'est-à-dire un poids dont la différence avec le pre-

mier n'est que de 3 milligrammes en employant un poids de 4 grammes.

Je ne crois pas que personne conteste l'immense difficulté d'éviter une erreur aussi faible que celle de 2 ou 3 milligrammes sur le résultat définitif d'une expérience où l'on doit faire plusieurs pesées, et l'on voit cependant qu'elle peut avoir ici une influence énorme. Cette seule considération prouve clairement, ce me semble, qu'il est de toute nécessité d'employer pour la détermination des équivalents un poids de matière assez considérable, et que les résultats obtenus en dehors de cette condition restent sujets à une incertitude qui ne permet de les envisager que comme des approximations plus ou moins grandes.

Avec des poids de 28 et 30 grammes, la différence s'élève, pour les deux mêmes suppositions, à 20 ou 22 milligrammes; et comme on n'a vraiment pas de chances plus grandes d'erreur dans les pesées, on doit obtenir ainsi des résultats beaucoup plus approximatifs.

2°. Il est possible que, dans mes premières expériences, les tubes aient augmenté légèrement de poids, et j'avoue que cette circonstance m'aurait échappé, car ils n'ont pas présenté de traces sensibles d'altération.

Je ferai remarquer que les analyses les plus récentes du chlorure d'argent, faites par M. Marignac, se rapprochent beaucoup de celles que je viens de décrire.

28. On peut calculer les trois équivalents du chlore de l'argent et du potassium en *conjuguant* les dernières analyses du chlorure d'argent avec celles de l'oxalate, de l'acétate et du chlorure de potassium. Voici les résultats :

1°. La proportion

$$\underset{\text{Argent.}}{100} : \underset{\text{Chlore.}}{32,8565} :: \underset{\text{Ag}}{1350,3225} : \underset{\text{Cl}}{x}$$

donne

$$Cl = 443,669.$$

2°. Les $28^{gr},8065$ de chlorure de potassium ayant donné $57^{gr},456$ de chlorure d'argent (18), il faut, pour obtenir

l'équivalent du potassium, chercher la quantité d'argent contenue dans les $57^{gr},456$, et en déduire le chlore par différence; on peut écrire

$$\underset{\text{Cl Ag}}{1793,99} \left\{ \begin{matrix} 1350,3225 \\ 443,669 \end{matrix} \right\} : \underset{\text{Ag}}{1350,3225} :: 57,456 : x,$$

ce qui donne

$$x = 43,24669,$$

et l'on a :

Chlorure d'argent............	57,45600
Argent......................	43,24669
Chlore......................	14,20931

d'où

Chlorure de potassium.......	29,80650
Chlore......................	14,20931
Potassium..................	15,59719

Alors on a

$$\underset{\text{Chlore.}}{14,20931} : \underset{\text{Potassium.}}{15,59719} :: \underset{\text{Cl}}{443,669} : \underset{\text{K}}{x},$$

et la valeur de $K = 487,004$.

Les trois équivalents sont donc ainsi :

Chlore..................	443,669
Argent..................	1350,322
Potassium..............	487,004

29. Enfin, et malgré les différences légères que présentent encore mes nouveaux résultats avec ceux qu'on devrait obtenir dans l'hypothèse de multiplicité des atomes, je crois qu'on ne peut s'arrêter à ces différences, par la raison évidente qu'elles sont au-dessous des limites d'observation et qu'on pourrait admettre comme fournis par l'expérience, les nombres suivants :

Chlore.........	$443,75 = 6,25 \times 71$
Potassium.......	$487,50 = 6,25 \times 78$
Argent.........	$1350,00 = 6,25 \times 216$

30. En adoptant ces nombres, les équivalents déterminés par M. Pelouze, dans le travail que j'ai cité plus haut, subissent une modification dont le tableau suivant peut faire apprécier l'importance :

Équivalents de M. Pelouze.		Équivalents modifiés.
En admettant. { Cl.... 443,20 / Ag.... 1349,01		En admettant. { Cl.... 443,75 / Ag.... 1350,00
Potassium	489,30	489,43
Sodium..........	287,17	287,15
Barium..........	858,03	858,40
Strontium	548,02	548,18
Silicium.........	88,94	88,77
Azote............	175,08	174,99
Phosphore.......	400,30	399,72
Arsenic.........	937,50	937,48

Les différences ne sont pas bien considérables; je remarquerai seulement que ces nombres sont généralement assez rapprochés des multiples de 6,25, ainsi qu'on peut le voir dans ce second tableau :

Potassium.........	489,30	487,50	6,25 × 71
Sodium...........	287,17	287,50	46
Barium...........	858,03	856,25	137
Strontium.........	548,02	550,00	88
Silicium..........	88,94	87,50	14
Azote.............	175,08	175,00	28
Phosphore........	400,30	400,00	64
Arsenic...........	937,50	937,50	150

Je n'ai pas le bonheur de travailler sous la direction immédiate de M. Dumas, mais j'ai sollicité ses conseils à plusieurs reprises; il me les a donnés avec tant de bienveillance, que je manquerais à un devoir si je ne témoignais ici combien je lui suis reconnaissant.

NOTE

Sur les recherches de M. FAGET pour déterminer l'équivalent du chlore, qui sont citées, page 73, dans le Mémoire de M. MAUMENÉ.

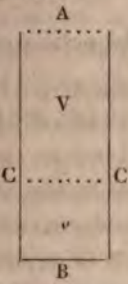
Ces recherches, faites à Montpellier, ont été adressées à M. Chevreul à la date du 30 mars 1846.

M. Faget avait d'abord constaté que la distillation de 100 parties de chlorate de potasse donnaient en moyenne 60,847 et 60,942, suivant que l'opération était conduite lentement ou rapidement. Mais, pensant qu'il y avait un dégagement de chlore assez sensible pour avoir de l'influence sur le poids du résidu, il a recueilli ce chlore pour en tenir compte. Il regarde comme *extrêmement probable* que 100 parties de chlorate donnent 60,916 de chlorure, et qu'en conséquence le poids de l'équivalent du chlore est de 443,75, et celui du potassium de 481,25. Il pense donc, avec MM. Berzelius, Pelouze et Marignac, que l'équivalent du chlore n'est pas un multiple de l'équivalent de l'hydrogène. R.

SUR LA MANIÈRE DE FORMER DES MÉLANGES LIQUIDES EXERÇANT UN POUVOIR ROTATOIRE D'INTENSITÉ ASSIGNÉE;

PAR M. BIOT.

Dans le Mémoire très-intéressant de M. Edmond Becquerel, inséré au dernier numéro des *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XVII, page 437, il est fait mention d'une expérience où l'auteur a employé une solution de sucre convenablement dosée, pour compenser, par une rotation inverse, les déviations imprimées aux plans de polarisation des rayons lumineux, par les corps qu'il soumettait à l'influence magnétique. Comme les recherches relatives aux pouvoirs rotatoires nécessitent souvent des opérations analogues à celle-là, j'ai pensé qu'il ne serait pas inutile de détacher des méthodes générales que j'ai données, la formule simple et directe qui sert de guide pour les effectuer exactement.



Voici l'énoncé général du problème. On a observé un liquide actif, qui, à travers l'unité d'épaisseur, imprime une déviation de a degrés aux plans de polarisation d'un rayon lumineux de réfrangibilité définie. On demande de mêler ce liquide avec un liquide inactif, suivant des proportions telles, que le mélange, étant observé à travers le tube AB, dont la longueur est L, y produise une déviation de n degrés, *sur les mêmes rayons.* Les deux liquides sont

supposés ne pas exercer l'un sur l'autre une action chimique sensible, ou du moins capable de modifier perceptiblement leurs propriétés optiques individuelles.

Soit N le nombre de degrés de déviation que le liquide actif imprimerait au rayon proposé, si on l'observait pur, et non mélangé dans le tube AB, à travers l'épaisseur L. D'après la loi de proportionnalité qui se constate dans tous ces phénomènes, et qui est une conséquence de leur caractère moléculaire, on aura évidemment

$$N = aL.$$

Maintenant, nommons l l'épaisseur inconnue qu'il faudrait mettre du même liquide actif, dans le tube AB, pour y produire la déviation demandée n. Ici, l'inconnue l se calculera par la même loi de proportionnalité; en sorte qu'on ait

$$n = al.$$

D'après cela, pour réaliser l'effet optique demandé, il faudrait verser dans le tube AB une longueur l, c'est-à-dire $\frac{n}{a}$ du liquide actif, laquelle y occuperait, par exemple, l'espace BC; puis on remplirait le reste de la longueur, ou AC, avec le liquide inactif. Mais ces conditions s'obtiennent bien plus aisément par des mesures de volumes.

Pour leur donner cette forme, il faut considérer que les déviations des plans de polarisation, observées dans le faisceau lumineux que reçoit la pupille, proviennent des modifications imprimées à chaque filet de lumière infiniment mince, par les séries rectilignes de particules actives qu'il traverse, ou près desquelles il passe, en arrivant à l'œil; comme si ces séries constituaient autant de cylindres droits, d'épaisseur inappréciable, ayant tous la longueur parcourue l. Or, si l'on nomme v le volume d'un cylindre qui aurait cette longueur, et V le volume d'un cylindre d'égal diamètre, ayant pour longueur $L - l$, on aura évidemment

$$\frac{v}{V} = \frac{l}{L - l}.$$

Ce rapport s'applique à tous les filets de lumière infiniment minces et parallèles que l'œil reçoit simultanément; il aura donc lieu encore pour le cylindre total de cette même longueur, mais de dimension appréciable, qui entre dans la rétine; comme aussi pour deux cylindres droits de diamètre quelconque, mais égal, qui auraient entre eux les mêmes rapports de longueur. Or nous avons, par ce qui précède,

$$L = \frac{N}{a}; \quad l = \frac{n}{a}; \quad \text{donc} \quad \frac{l}{L - l} = \frac{n}{N - n};$$

et, par suite,

$$\frac{v}{V} = \frac{n}{N - n}.$$

Le second membre de cette égalité exprime le rapport de volumes suivant lequel le mélange des deux liquides doit être fait.

Pour le réaliser, on prendra une éprouvette divisée en parties de capacités égales; on y versera n parties du liquide actif, et $N - n$ parties du liquide inactif : ce sera le mélange demandé. J'ai à peine besoin de faire remarquer qu'avant de l'employer aux observations optiques, il faudra qu'il soit devenu intime, ce que l'on pourra accélérer par le transvasement réitéré plusieurs fois.

Quand on opère sur un liquide actif incolore, qui disperse les plans de polarisation des divers rayons simples, comme le font les sucres et un très-grand nombre d'autres substances, qui n'offrent, sous ce rapport, que des différences inappréciables dans les expériences courantes, on peut, avec une approximation qui suffit presque toujours, prendre pour type de réfrangibilité simple la teinte bleue-violacée qui se montre après le bleu et avant le rouge, dans l'image extraordinaire, lorsque l'analyseur est mû circulairement, selon le sens des déviations. Cette teinte, facile à reconnaître

6.

par la nature de sa nuance, presque constante à des épaisseurs très-diverses, se spécifie encore plus exactement par son caractère de transition entre les deux teintes si dissemblables qui la comprennent; et je l'ai appelée par cette raison *la teinte de passage*. L'arc de déviation où elle apparaît coïncide avec celui des rayons jaunes moyens, ce qui lui rend applicables les conditions de proportionnalité, et, par suite, tous les résultats établis plus haut, pour un rayon de réfrangibilité fixe. C'est d'après elle qu'ont été calculés les mélanges compensateurs employés dans les expériences de M. Edmond Becquerel, et je prendrai comme exemple d'application numérique les données mêmes sur lesquelles l'un d'entre eux a été établi. Pour ne rien laisser à désirer relativement aux détails de cette détermination, je les rapporterai tels qu'ils s'effectuent, avec tant de facilité, par le calcul logarithmique. Je suppose qu'aujourd'hui aucun physicien ne voudrait perdre son temps et sa peine pour les obtenir autrement.

On a pris une solution aqueuse de sucre de canne, qui observée à l'œil nu, à travers une épaisseur de $147^{mm},75$, donnait la teinte de passage du bleu au rouge, dans un arc de déviation égal à 91 degrés, vers la droite de l'observateur. C'était un sirop de sucre pris dans le commerce, mais préparé avec soin, et tout à fait incolore.

Ainsi, en prenant le millimètre pour unité de longueur, la valeur de la constante a propre à ce liquide était

$$a = \frac{91^\circ}{147,75}\,;\qquad \begin{aligned} \log 91 &= 1,9590414 \\ \log 147,75 &= 2,1695275 \\ \hline \log a &= \bar{1},7895139 \end{aligned}$$

On demande de former, avec ce même sirop, une solution aqueuse plus étendue, qui produise la teinte de passage dans un arc de 12 degrés, étant observée à travers un tube dont la longueur est de 200 millimètres.

Les données du problème seront donc ici

$$L = 200, \qquad n = 12^{\circ}.$$

L étant donné, on trouve d'abord N par son expression générale :

$N = aL$..........	$\log L$	=	2,3010300
	$\log a$	=	$\bar{1}$,7895139
Donc	$\log N$	=	2,0905439

De là on tire.......................	N	=	123°,18
On a d'ailleurs pour deuxième donnée..	n	=	12,00
Conséquemment.................. ...	$N - n$	=	111,18

On aura donc

$$\frac{v}{V} = \frac{12}{111,18};$$

c'est-à-dire que, pour former le mélange demandé, il faut verser, dans l'éprouvette divisée en parties de capacités égales, $111^{p},18$, ou en nombres ronds, 111 parties d'eau, et 12 parties du sirop de sucre désigné.

Cette expérience a été réellement faite avec les éléments ici énoncés, et elle a très-bien réussi. Elle avait pour but d'opérer une compensation qui, au jugement de l'œil, s'est trouvée réalisée fort exactement.

C'est peut-être là le moyen le plus délicat, ou au moins l'un des plus délicats, que l'on puisse employer pour éprouver et vérifier la loi de la proportionnalité, par l'observation de mélanges ainsi effectués selon des proportions assignées d'avance numériquement, entre des liquides actifs et inactifs, qui n'exercent pas l'un sur l'autre de réaction chimique capable de modifier perceptiblement leurs propriétés optiques individuelles. Mais, afin de rendre cette épreuve complétement rigoureuse, il faudrait varier, d'après le calcul, les longueurs des tubes à travers lesquels on observe ces divers mélanges, de manière à ce qu'ils dussent tous produire la *teinte de passage* dans un même arc

de déviation absolu, ce qui la rendrait exactement identique dans tous. Car, d'après les lois de rotation relatives auxquelles les rayons de diverses réfrangibilités sont assujettis, la condition qui la fait coïncider conventionnellement avec l'arc de déviation propre aux rayons jaunes moyens exige qu'elle varie tant soit peu dans sa composition et dans son aspect, quand elle s'opère successivement dans des arcs de grandeurs très-différentes. Cette propriété, ainsi que beaucoup d'autres qu'il est nécessaire de bien connaître pour analyser avec exactitude les phénomènes de couleurs produits par les pouvoirs rotatoires, font le sujet d'un Mémoire très-étendu qui s'imprime en ce moment dans le tome XX de la *Collection de l'Académie des Sciences*.

ACTION DU SOUFRE

Sur la potasse, la soude et leurs carbonates;

PAR MM. M.-J. FORDOS ET A. GÉLIS.

L'action du soufre sur les alcalis a été étudiée par Berthollet (1), Vauquelin (2), MM. Gay-Lussac (3) et Berzelius (4). Les travaux remarquables de ces illustres chimistes semblaient avoir résolu toutes les questions qui se rattachent à cet intéressant sujet; aussi avons-nous hésité longtemps à entreprendre cette étude difficile, qui devait ne nous offrir que peu de faits nouveaux. Cependant nous n'avons pas été arrêtés par cette considération; le développement inattendu que la chimie du soufre a pris dans ces derniers temps nous

(1) *Annales de Chimie*, 1re série, tome XXV, page 233, année 1798.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome VI, page 5.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tomes VI, page 321, et XXX, page 24.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XX, p. 34, 113, 225.

a donné de la confiance; on rencontre d'ailleurs dans les Mémoires des chimistes dont nous avons cité les noms, des faits douteux et contradictoires, que des expériences nouvelles et décisives pouvaient seules faire disparaître; et les sulfures sont des produits si souvent employés, que tous les détails qui se rattachent à leur histoire doivent être complétement éclaircis.

Les produits de l'action du soufre sur la potasse et la soude, que l'on emploie journellement dans la pratique médicale, sont désignés sous les noms de *foie de soufre*, d'*hépar* et de *sulfure de potasse ou de soude*. On en admet deux de composition différente : le foie de soufre, *par la voie sèche*, qui se prépare avec les alcalis carbonatés et que l'on considère comme un mélange de polysulfure et de sulfate; et le foie de soufre, *par la voie humide*, que l'on obtient au moyen des alcalis caustiques dissous dans l'eau, et dans lesquels, dit-on, le sulfate est remplacé par un hyposulfite d'une composition particulière.

Cette différence d'oxydation du soufre dans ces deux composés, différence qui n'existe pas, comme nous le verrons plus loin, mais que l'on admet généralement, avait porté M. Gay-Lussac à comparer le soufre au chlore, qui donne, avec les alcalis, des chlorures, des chlorites ou des chlorates, suivant la solubilité relative des composés que peuvent former les divers éléments en action.

Nous nous sommes attachés principalement à étudier dans ce travail ce que devient l'oxygène primitivement combiné à l'alcali. Quant aux sulfures qui se forment en même temps, nous n'avons rien changé aux faits découverts et décrits d'une manière si complète par nos illustres devanciers.

I. — *Foie de soufre par la voie sèche.*

1. La première question que nous nous sommes posée au début de ces recherches a été celle de savoir à quelle température le soufre chasse l'acide carbonique de ses combi-

naisons avec la potasse et la soude. Pour arriver à cette connaissance, nous avons rempli un petit ballon d'un mélange de soufre et de carbonate alcalin bien desséché, et après avoir adapté à son col un tube de plus de $0^m,76$ de long, plongeant dans le mercure, on a chauffé ce mélange dans un bain d'huile. La fin de l'expérience était indiquée par l'arrêt du dégagement de l'acide carbonique.

En opérant ainsi, nous avons reconnu que le soufre agit sur les carbonates de potasse et de soude à des températures très-différentes.

Dans l'expérience faite avec le carbonate de potasse, la réaction a paru commencer vers 108 degrés, point de fusion du soufre, et elle a pu être terminée à une température qui n'a pas dépassé 180 degrés. Le carbonate de soude, au contraire, a exigé environ 275 degrés centigrades.

L'examen du foie de potasse nous a démontré clairement qu'il ne s'était formé pendant la réaction que du sulfure et de l'hyposulfite de potasse de la formule ordinaire

$$S^2O^2, KO,$$

et il nous a été facile de séparer ces deux produits par l'alcool qui ne dissout que le sulfure.

Le résidu ne contenait pas de sulfate.

2. Nous avons voulu établir les rapports atomiques entre l'hyposulfite et le sulfure formés, et dans ce but nous avons eu recours à une méthode qui nous a été d'un grand secours dans la suite de ces recherches. Cette méthode est basée sur l'emploi des liqueurs titrées qui, dans les mains de M. Gay-Lussac, de M. Pelouze et de quelques autres chimistes habiles, ont déjà rendu tant de services à la science.

Une dissolution titrée de sulfate de zinc nous a servi à doser le sulfure; un équivalent de l'un représente, en effet, un équivalent de l'autre, quel que soit son degré de sulfuration. Quant à l'hyposulfite, nous avons déterminé sa quantité au moyen d'une dissolution alcoolique d'iode; car on sait,

par nos recherches antérieures, que chaque équivalent d'iode absorbé représente 2 équivalents d'hyposulfite (1). L'emploi de l'iode ne présente aucune difficulté, car le moindre excès de ce réactif communique aux liqueurs une coloration facile à distinguer. Celui du sulfate de zinc exige une certaine habitude qui, du reste, s'acquiert promptement. Quand on opère sur un polysulfure, il faut s'arrêter au moment où les liqueurs sont entièrement décolorées; dans le cas où il y a doute, on se sert d'un papier imbibé d'acétate de plomb, qui, trempé avec précaution dans la liqueur, cesse de se colorer lorsque la précipitation est complète.

On a opéré sur un foie de soufre préparé avec parties égales de soufre et de carbonate de potasse bien sec; ce sont les proportions indiquées par Vauquelin : le soufre est en quantité assez grande pour donner du quintisulfure. On a pris toutes les précautions indiquées plus haut, précautions qui ont pour but d'empêcher l'action de l'air, pendant l'expérience et pendant le refroidissement du produit. Celui-ci, traité par l'eau distillée, a décomposé 5gr,55 de sulfate de zinc, et la dissolution, additionnée d'un excès de sulfate de zinc (2), et filtrée, a absorbé 1gr,25 d'iode.

5gr,55 de sulfate de zinc cristallisé représentent 1,51 de potassium à l'état de sulfure.

1gr,25 d'iode correspondent à 1,885 d'hyposulfite de potasse anhydre.

Ce qui donne le rapport de 2 équivalents de sulfure pour 1 équivalent d'hyposulfite : la réaction doit donc être représentée par l'équation suivante :

$$3\,CO^2, KO + 12\,S = 2\,S^5K + S^2O^2, KaO + 3\,CO^2.$$

3. La température rouge n'étant pas nécessaire à la for-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIII, page 394.

(2) Cet excès de sulfate de zinc a pour but de précipiter l'alcali libre ou carbonaté, dans le cas où une petite quantité de celui-ci aurait échappé à l'action du soufre.

mation du foie de soufre, il nous a paru naturel de suppo
que Vauquelin et M. Berzelius avaient opéré sur un pro-
duit altéré par la haute température à laquelle il avait é
soumis, et que le sulfate de potasse, trouvé par ces chi-
mistes, au lieu d'être un des éléments de la réaction, n'éta
qu'un produit accidentel provenant de la décomposition de
l'hyposulfite. Cette opinion, qui avait été soupçonnée par
M. Gay-Lussac, a été confirmée par l'examen que nous
avons fait de l'action de la chaleur sur les hyposulfites de
potasse et de soude.

Un fait constant, observé par Vauquelin et confirmé par
M. Berzelius, c'est que, dans la réaction du soufre sur le
carbonate de potasse, il se forme 1 équivalent de sulfate
pour 3 équivalents de sulfure. Ce résultat peut-il s'accor-
der avec notre théorie? la formation de l'hyposulfite dans
les premiers moments de la réaction et la décomposition de
ce produit à la chaleur rouge peuvent-ils donner ce rapport
de 1 à 3? Telles sont les questions auxquelles nous devons
répondre.

Sachant que, dans la réaction du soufre sur le carbonate,
il ne se forme que du sulfure et de l'hyposulfite, dans les
rapports de 2 à 1, et que le sulfure est inaltérable à la cha-
leur rouge, nous avions à examiner ce que l'hyposulfite
devient à cette même température.

Or nous avons vu que, lorsqu'on chauffe les hyposulfites
de soude ou de potasse jusqu'au rouge, dans un tube effilé,
pour éviter l'action de l'air, on obtient un produit de cou-
leur hépatique, qui est un mélange de 3 équivalents de
sulfate et de 1 équivalent de quintisulfure. Il ne se dégage
aucun gaz; un peu de soufre devient libre. La décompo-
sition peut donc se représenter par cette équation :

$$4\,S^2O^2, MO = 3\,SO^3MO + S^5M.$$

La faible quantité de soufre qui devient libre pendant
l'expérience provient de la décomposition partielle du quin-

tisulfure qui en perd plus ou moins, suivant la température.

Si, au lieu d'employer un hyposulfite pur, on a calciné du foie de soufre ordinaire, c'est-à-dire un mélange de 4 équivalents d'hyposulfite et de 8 de sulfure, le résidu contiendra le produit de la décomposition de l'hyposulfite; on aura donc 9 équivalents de sulfure pour 3 de sulfate, c'est-à-dire les rapports de 3 à 1, trouvés par Vauquelin et M. Berzelius.

On peut donc considérer comme démontré que le foie de soufre, *par la voie sèche*, est un mélange de sulfure et d'hyposulfite, et qu'il ne contient de sulfate que lorsque ce dernier a été décomposé à une haute température.

4. Le foie de soufre destiné à l'usage médical ne se prépare pas toujours avec les mêmes proportions de soufre et de carbonate de potasse : si l'on employait parties égales de ces deux produits, on obtiendrait un quintisulfure d'une belle couleur, et possédant toutes les qualités extérieures que l'on recherche dans ce produit. Le codex français ne prescrit que 1 partie de soufre pour 2 de carbonate de potasse; quelques pharmacopées portent même la quantité de carbonate de potasse à 2 $\frac{1}{2}$ parties. Dans ces formules, la dose de soufre n'est pas assez forte, le produit que l'on obtient renferme du carbonate indécomposé; en se servant de 2 parties de soufre pour 3 de carbonate de potasse, on préparerait un bon produit, dans lequel l'alcali serait entièrement combiné. Ces proportions sont à peu près celles qui sont recommandées par M. Soubeiran (soufre, 2; carbonate de potasse pur et desséché, 3,4).

Les produits du commerce contiennent, en général, plus de soufre.

5. Toutes les expériences indiquées jusqu'à présent ont été faites avec le carbonate de potasse. Lorsqu'on emploie celui de soude, on obtient les mêmes réactions; mais seulement elles ne se *produisent qu'à une* température beaucoup plus

élevée et voisine de 280 degrés. Aussi est-il difficile, lorsqu'on opère sans précaution, d'obtenir un foie de soufre entièrement exempt de sulfate; car il se forme à une température très-rapprochée de celle à laquelle l'hyposulfite se décompose.

Ce résultat est une preuve de plus à l'appui de notre théorie.

Les carbonates de baryte et de chaux qui ne sont attaqués par le soufre qu'à une température très-élevée, et qui dépasse de beaucoup celles qui peuvent être déterminées par le thermomètre à mercure, donneraient évidemment des produits qui ne contiendraient aucune trace d'hyposulfite.

II. — *Foie de soufre par la voie humide.*

6. Tout ce que nous savons sur le foie de soufre par la voie humide est dû à MM. Gay-Lussac et Berzelius. M. Gay-Lussac vit le premier qu'il contenait un hyposulfite, et M. Berzelius, en cherchant à déterminer la composition de ce sel, fut amené à admettre que, dans ce composé, chaque équivalent de base est combiné à une quantité d'acide qui contient 3 équivalents de soufre.

Cette composition, qui parut singulière à M. Berzelius lui-même, mais qu'il admit cependant à cause de la constance des résultats analytiques qui l'appuyaient, n'est plus admissible, aujourd'hui que les opinions sont mieux fixées sur le pouvoir saturant de l'acide hyposulfureux. Tout porte à croire, en effet, que l'acide hyposulfureux ne peut former ni sels basiques ni sels acides; du moins tous les efforts que nous avons tentés dans ce but sont restés sans succès, et nous avons prouvé ailleurs (1) que les prétendus hyposulfites basiques (SO, MO), dont on admettait la formation dans l'action

(1) *Revue scientifique et industrielle*, tome XIV, page 113.

de l'acide sulfureux aqueux sur certains métaux, ont été à tort reçus dans la science.

Nous pensâmes, et le résultat a confirmé nos prévisions, que la réaction devait être la même que dans la préparation du foie de soufre par la voie sèche, mais cependant nous crûmes nécessaire de le démontrer par l'expérience; car le composé qui prend naissance dans ces conditions pouvait être un des acides du soufre découverts récemment, et le rapport de 1 à 3, entre la base et le soufre, indiqué par l'illustre chimiste suédois, pouvait faire croire à l'existence du sel de M. Langlois.

Afin de n'avoir rien à craindre de l'action de l'air pendant la préparation du produit destiné à l'examen, on pesait dans un matras à moitié rempli d'eau un poids convenable de soufre; on portait à l'ébullition; dans le liquide bouillant, on jetait de la potasse ou de la soude caustique en petits morceaux, et l'on fermait rapidement l'ouverture avec un bouchon préparé d'avance et muni d'un tube recourbé de plus de 76 centimètres de long, dont l'autre extrémité plongeait dans le mercure; c'était dans cet appareil que la combinaison s'effectuait. La formation des sels trouvés dans un produit ainsi préparé ne peut être attribuée à l'air; il faut chercher leur origine dans les éléments mêmes de la réaction.

7. Mais, avant d'aller plus loin, nous devons indiquer ici que nous n'avons pas été peu surpris de voir qu'il se dégageait un courant d'hydrogène sulfuré pendant toute la durée de l'ébullition du soufre dans la liqueur alcaline. Nous donnerons dans un instant l'explication de ce dégagement de gaz; mais il est nécessaire d'indiquer auparavant les résultats de l'examen des liqueurs, parce qu'ils fourniront quelques-uns des éléments de la discussion dans laquelle nous serons obligés d'entrer.

8. Nous avons versé dans une partie d'un produit obtenu avec de la soude de l'alcool à 40 degrés; il s'est séparé un

liquide sirupeux, qui, recueilli et traité par l'eau, n'a donné que des cristaux d'hyposulfite de soude. Ils absorbaient la moitié de leur poids d'iode comme l'hyposulfite de soude ordinaire (S^2O^2, NaO, 5HO), et ils en avaient toutes les propriétés.

Le même foie de soufre traité par une petite quantité de chlorure de barium a donné un précipité d'hyposulfite de baryte ordinaire.

Enfin une troisième portion de foie de soufre a été débarrassée du sulfure qu'elle contenait par une dissolution d'acétate de zinc pur, en quantité exactement nécessaire pour arriver à ce but sans en mettre un excès, ce que la décoloration rend facile à reconnaître. Le liquide filtré, qui ne contenait pas de sulfate, a été évaporé avec précaution; la liqueur, qui était incolore, n'a pas perdu de sa transparence : il ne s'est formé ni dépôt de soufre, ni dégagement d'acide sulfureux, et le produit de la concentration, qui absorbait une grande quantité d'iode sans former d'acide sulfurique, n'a donné que des cristaux d'hyposulfite de soude.

Ces trois expériences nous ont démontré clairement que, parmi les nombreux acides du soufre, l'acide hyposulfureux est le seul qui prenne naissance dans cette réaction, et qu'il existe dans les liqueurs à l'état de sel neutre, c'est-à-dire que chaque équivalent de base sature une quantité d'acide contenant 2 équivalents de soufre.

9. On voit, par conséquent, que le produit est toujours le même, qu'il soit préparé par la voie sèche ou par la voie humide. Cependant, quand nous avons cherché à doser, par les moyens décrits précédemment, les quantités relatives de sulfure et d'hyposulfite, il nous a été impossible d'arriver aux rapports atomiques que nous avions supposés théoriquement. L'analyse nous fournissait toujours un excès d'hyposulfite, qui variait à chaque opération, et qui paraissait d'autant plus grand, que l'ébullition du soufre avec l'alcali avait été plus longtemps continuée. Nous nous sommes

rappelé alors le dégagement d'hydrogène sulfuré dont nous avons parlé (8), et nous n'avons pas tardé à reconnaître qu'il était toujours accompagné d'une augmentation de l'hyposulfite.

On a dissous 10 grammes de sulfure de sodium cristallisé dans 100 centimètres cubes d'eau distillée, et l'on a ensuite divisé cette dissolution en deux parties égales. Une de ces deux parties a été employée à déterminer la quantité d'hyposulfite contenu, par suite de l'action de l'air, dans le sulfure employé ; on a donc séparé le sulfure au moyen du sulfate de zinc, et la liqueur filtrée n'a absorbé que 5 divisions de la burette alcalimétrique d'une dissolution d'iode. La seconde partie a été versée dans le ballon muni d'un tube de 76 centimètres plongeant dans le mercure, et on l'a fait bouillir, environ une heure, avec un excès de soufre (5 grammes); il s'est dégagé de l'hydrogène sulfuré entièrement absorbable par le sulfate de cuivre, et la liqueur, débarrassée de sulfure et filtrée, a absorbé 21 divisions de la même dissolution d'iode.

Il est donc évident que le sulfure saturé de soufre décompose l'eau, et ce fait, ignoré des chimistes, a pu souvent entacher d'erreur les résultats obtenus par eux.

10. Mais comment s'opère cette décomposition de l'eau? Pour en donner une explication satisfaisante, nous sommes obligés d'examiner l'état des sulfures dans leurs dissolutions. M. Henri Rose (1) a vu que, lorsqu'on traite successivement le sulfure de barium par de petites quantités d'eau, on obtient, dans les premières liqueurs, du sulfhydrate de sulfure, et dans les dernières, de l'oxyde de barium ; il a également vu que la concentration d'une dissolution de sulfure de barium donne lieu à un dégagement d'hydrogène sulfuré, en même temps qu'il se précipite de l'oxyde barytique. Des résultats analogues lui ont été offerts par le sul-

---

(1) *Journal de Pharmacie*, 3e série, tome II, page 81.

fure de strontium et celui de calcium ; ces faits l'ont condu
à admettre que les sulfures des métaux des terres alcaline
transforment en oxydes et en sulfhydrates de sulfures, a
moment même de leur dissolution. Cette théorie, basée s
l'expérience, peut-elle être appliquée à la dissolution da
l'eau des sulfures potassique et sodique? M. H. Rose n'a p
le prouver expérimentalement : la solubilité dans l'eau de
oxydes et des sulfures de ces métaux ne permet pas de le
isoler; cependant, d'après quelques propriétés des sulfure
alcalins, il est disposé à croire qu'ils décomposent égalemen
l'eau. Telle est la réaction alcaline des dissolutions de su
fure de sodium et de potassium, que n'offre pas celle de
chlorures correspondants; telle est encore le développe
ment de chaleur que M. Berthier a observé, au mome
de la dissolution dans l'eau, du monosulfure de potassium
Mais ces raisons n'ont pas une grande valeur : le soufre
plus d'analogie avec l'oxygène qu'avec le chlore, ses com
binaisons avec les métaux doivent plus ressembler au
oxydes qu'aux chlorures. Le développement de chaleur ob
servé par M. Berthier indique une action chimique qu
peut se réduire à une simple fixation d'eau. Les chimiste
auraient difficilement accepté la théorie de M. Henri Ros
appliquée à la dissolution des sulfures alcalins; l'esprit se
refuse à admettre dans la même liqueur un alcali caustiqu
et un hydrosulfate de sulfure, sans que ce dernier soit sa
turé, quand il suffit d'ajouter de la soude caustique à un
dissolution concentrée de sulfhydrate de sulfure de sodium
pour obtenir des cristaux de sulfure neutre de sodium
Mais les affinités peuvent varier suivant la concentration
des liqueurs et la tendance des produits à cristalliser et l'hy
pothèse de M. Henri Rose rend facilement compte du dé
gagement d'hydrogène sulfuré et de la formation d'h
sulfite qui nous occupe en ce moment.

Supposons, en effet, que le sulfure de sodium soi
formé dans l'eau de la même manière que les sulf

barium, de strontium et de calcium; que va-t-il arriver si l'on fait bouillir sa dissolution? Chauffée seule, elle n'éprouvera aucun changement apparent, parce que le sulfhydrate de sulfure sodique n'est pas décomposé à la chaleur de l'eau bouillante, et que la soude et l'acide sulfhydrique se trouvent en quantités proportionnelles pour se saturer; mais si l'on fait intervenir le soufre, il en sera tout autrement : le soufre réagira sur la soude de manière à former une nouvelle quantité de sulfure et de l'hyposulfite; il réagira également sur le sulfhydrate de sulfure, et M. Thenard a fait voir qu'il en dégagera l'hydrogène sulfuré.

Ceux qui n'admettront pas cette théorie supposeront peut-être que le soufre, en présence du sulfure, réagit sur l'eau et prend ses éléments, pour former de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfureux qui, en présence du sulfure en excès, donne de l'hyposulfite; mais le soufre ne décompose pas l'eau lorsqu'il est seul, et il faudrait alors admettre qu'il acquiert cette propriété en présence des liqueurs alcalines. Quoi qu'il en soit, nous préférons la théorie de M. Henri Rose, parce qu'elle a l'avantage de généraliser une des réactions curieuses de la chimie minérale.

11. Il nous reste à expliquer, en terminant, pourquoi les résultats de M. Berzelius ont différé des nôtres. Il est nécessaire, pour cela, de rappeler sommairement la manière dont ce chimiste a opéré.

M. Berzelius n'a pas isolé le composé S^3O^3, MO; après avoir préparé comme nous une dissolution de foie de soufre à l'abri de l'air, il l'a fait digérer avec de *l'oxyde de cuivre hydraté*, dans le but d'enlever le soufre qu'elle contenait à l'état de sulfure; puis, après l'avoir filtrée, il a fait deux dosages : celui du soufre de l'hyposulfite et celui de la totalité de la potasse employée à l'expérience, et qui était restée dans les liqueurs; il a trouvé, pour 3 équivalents de soufre, 4 équivalents de potasse.

Comme il s'était assuré, par une expérience préalable, que la liqueur contenait de l'acide hyposulfureux, il a dû supposer l'existence d'un hyposulfite particulier, puisque pour 1 seul équivalent de potasse qui lui restait, il trouvait 3 équivalents de soufre dans l'hyposulfite.

Cette conclusion serait rigoureuse, si les moyens d'analyse employés par M. Berzelius ne l'avaient pas induit en erreur, et si aucune circonstance étrangère n'avait agi sur le sulfure en l'oxydant ; mais il n'en est pas ainsi, et il aurait pu obtenir, dans son dosage, une quantité de soufre plus grande encore : car le soufre trouvé par lui ne représente pas seulement le soufre de l'hyposulfite essentiel à la réaction, mais encore celui de l'hyposulfite qui provient de la décomposition de l'eau, et dont la quantité varie suivant la durée de l'ébullition, et enfin le soufre provenant d'une troisième quantité d'hyposulfite, qui a dû se former pendant la digestion du sulfure *avec l'oxyde de cuivre hydraté;* car, dans ce cas, l'oxyde de cuivre ne change pas seulement ses équivalents d'oxygène contre un nombre pareil d'équivalents de soufre, il exerce sur lui une action oxydante, comme nous nous en sommes assurés un grand nombre de fois, et c'est la crainte de cette oxydation, que nous avions prévue, qui nous avait fait choisir, dès le début de nos expériences, les sels de zinc comme désulfurants.

Cette propriété d'oxyder les sulfures alcalins n'appartient pas seulement à l'oxyde de cuivre hydraté bleu, elle appartient aussi à l'oxyde de cuivre calciné, que l'on emploie à la combustion des substances organiques. L'action s'exerce également sur les monosulfures et les polysulfures, à froid et à chaud, et la quantité d'hyposulfite formé est plus ou moins grande, suivant les conditions de l'opération.

Telles sont les expériences que nous avons faites sur l'action du soufre sur les alcalis; nous espérons que notre temps n'a pas été entièrement perdu, et qu'elles seront utiles aux chimistes.

NOTE

Sur quelques phénomènes rotatoires et sur quelques propriétés des sucres;

Par M. DUBRUNFAUT.

(Présentée à l'Académie des Sciences, dans la séance du 6 juillet 1846.)

En reprenant, il y a quelques semaines, d'anciens travaux sur les sucres et les fécules, exécutés concurremment avec la fermentation alcoolique, considérée comme mesure de la valeur de ces substances, je me suis procuré les appareils de polarisation de MM. Biot, Mitscherlich et Soleil, signalés comme moyens de reconnaître et d'analyser les mélanges de sucre du commerce. Je pus alors répéter une expérience remarquable de M. Mitscherlich, sur l'influence qu'exerce la température sur le pouvoir rotatoire du sucre interverti. Je pus reconnaître immédiatement, à l'aide d'un tube à gaz nitreux, dans lequel j'introduisis des sirops chauds avec un thermomètre, le sens de l'altération du pouvoir rotatoire et son intensité approximative en suivant la marche de la rotation avec l'abaissement de la température. Je reconnus dès lors que cette intensité était telle, que le sens de la rotation pouvait être interverti de gauche à droite par une température inférieure à 100 degrés. Je fis part de ce fait à diverses personnes, et notamment à MM. Soubeiran et Soleil, à qui je commandai immédiatement un appareil de recherches pour ce sujet.

Les difficultés presque radicales qu'offre le procédé d'analyse immédiate des sucres, basée sur l'inversion par les acides, me parurent accrues d'une difficulté nouvelle par la découverte de M. Mitscherlich. Ce fait important, publié par M. Biot, était passé inaperçu de M. Clerget, qui s'occupe, avec un zèle fort méritoire, de transporter dans la pratique commerciale et industrielle l'élégant procédé de mesurage imaginé par M. Biot.

En constatant le déplacement énorme du plan de polari-

sation par l'influence de la chaleur sur le sucre liquide, je conçus l'espoir qu'on pourrait tirer parti de cette propriété pour mesurer directement les proportions de sucre liquide allié accidentellement au sucre cristallisable du commerce.

La solution de ce problème ne peut être possible qu'à la condition de constater préalablement : 1° la constance du pouvoir rotatoire du sucre liquide pour une même température; 2° la variation de ce pouvoir avec la température; 3° la mesure exacte de ce sucre pris dans les sucres du commerce, par rapport au pouvoir rotatoire du sucre de canne; 4° enfin la modification que le sucre de canne lui-même peut subir dans son pouvoir rotatoire avec la température. Ces données étant acquises, il est évident que deux expériences faites à des températures suffisamment distantes pour produire une variation facilement appréciable dans le déplacement du plan de polarisation, on pourrait facilement, à l'aide du calcul, conclure la composition des mélanges de sucre de canne et de sucre liquide.

C'est pour procéder à ces recherches et pour développer au besoin l'observation dont l'expérience de M. Mitscherlich est le point de départ, que j'avais commandé à M. Soleil un appareil qui n'a été mis à ma disposition que le 19 juin dernier.

J'étais à peine entré dans cette voie de recherches, qui m'avait permis de constater quelques faits inaperçus et de poser quelques nombres, lorsque M. Clerget commença à présenter à l'Académie, dans la séance de 29 juin, des nombres sur le phénomène qui m'occupait. Cette communication me force, à mon grand regret, à faire moi-même une communication que j'eusse voulu ajourner, pour ne pas tomber dans un travers dont je possède peut-être la contrepartie; je veux parler de l'empressement trop communicatif des expérimentateurs.

Les dissolutions de sucre de canne, de sucre de fruit, de *glucose*, de dextrine, et le cristal de roche perpendiculaire

à l'axe, sont, parmi les substances que j'ai pu examiner jusqu'à présent, celles qui subissent, dans leurs propriétés rotatoires, des changements qui varient avec la température.

Un sirop de sucre interverti à froid avec 0,005 d'acide sulfurique calculé sur le poids du sucre m'a donné un coefficient d'inversion de 0,341 à 14 degrés de température (1). Ce sirop, saturé et séparé ainsi de l'acide pour écarter toutes causes perturbatrices des observations, a été chauffé à diverses densités. Pour chaque densité il a fallu élever à peu près la température de 14 à 52 ou 53 degrés pour réduire le pouvoir rotatoire à la montre de ce qu'il était à 14 degrés de température. Ce pouvoir a été réduit à zéro à 86 degrés du thermomètre, puis il a été interverti à 87 degrés. On n'a pas poussé l'observation plus loin, la coloration du sirop par la chaleur vers ces limites de température rendant les observations difficiles. Les nombres que je viens de donner changeraient légèrement, si l'on faisait les corrections de la dilatation du tube à expériences et du sirop.

Pour faciliter les moyens de faire ces corrections, si cela était utile, j'ai constaté que le même sirop interverti ayant, à la température de 15 degrés, une densité de 1260, se dilate de 0,0634 en passant de 0 à 100 degrés; un sirop de sucre de canne à la même densité se dilate de 0,0519 de son volume pris à zéro quand on le porte à 100 degrés de température.

Le sucre de canne n'éprouve qu'un abaissement de 0,04

---

(1) Je m'aperçois à l'instant par la lecture du *Compte rendu* que je viens de recevoir, que M. Clerget a opéré le chauffage sur le sirop acide. Il est impossible, dans ces conditions, que la loi énoncée par M. Clerget soit exacte, car le rapport d'inversion varie non-seulement avec les divers acides, mais aussi avec les proportions du même acide, et encore avec la température à laquelle la réaction a lieu. Un sirop acide qui donne un rapport à + 10 degrés, chauffé en présence d'un acide à + 35 degrés, ne donnera plus, en revenant à 10 degrés, le rapport trouvé avant le chauffage.

(Paris, le 6 juillet.)

dans son pouvoir rotatoire pris à 18,7 de température en le chauffant à 80 degrés. En corrigeant ce nombre à l'aide des coefficients de la dilatation du laiton (matière du tube) et du sirop, on trouve que le pouvoir rotatoire du sucre de canne, pour une transition de 100 degrés de température de 0 à 100 degrés, ne serait abaissé que de 0,0232 du pouvoir rotatoire pris à zéro; ce qui ne représente qu'une quantité très-petite par rapport à l'effet analogue que subit le sucre interverti. Le pouvoir rotatoire du sucre de canne est affaibli dans sa combinaison avec les alcalis; il l'est plus par la chaux que par la potasse. Ce fait est utile à connaître pour l'essai appliqué des sucres de betterave du commerce, qui contiennent parfois des saccharates alcalins.

La levûre de bière, dont j'ai constaté le pouvoir inversif, il y a seize ans, comme un phénomène qui accompagne et précède toujours la transformation du sucre de canne en alcool dans l'acte de la fermentation, cette levûre, dis-je, peut produire l'inversion complète du sucre sans fermentation alcoolique, en ayant soin de repasser le même sirop, mêlé de levûre, sur le même filtre jusqu'à réaction complète. Ce phénomène se produit presque instantanément quand on chauffe un sirop à basse densité avec une dose suffisante de levûre jusqu'à + 55 degrés. A cette température la levûre perd momentanément sa propriété inversive et sa propriété excitante de la fermentation alcoolique. Cette double propriété n'est active et immédiate que dans le globule organisé (1). La levûre altérée, qui n'est plus propre à produire une fermentation alcoolique régulière, mais qui est, au contraire, propre à exciter la fermentation lactique, conserve encore à un haut degré son pouvoir inversif. Le phénomène d'inversion du sucre par la levûre et

(1) Je ferai connaître ultérieurement les observations expérimentales qui me portent à admettre la théorie de M. Cagniard-Latour sur la fermentation alcoolique. Dès ce moment, je puis dire que le globule de fécule polarise la lumière à la manière des corps qui ont une organisation régulière.

par les acides est accompagné d'une légère élévation de température qui prouve qu'il y a, dans cette réaction, du calorique latent mis en liberté contemporainement avec le déplacement du plan de polarisation. On rend ce phénomène bien perceptible en faisant l'inversion avec de l'acide sulfurique étendu de cinq à six fois son volume d'eau, ce qui rend le phénomène plus rapide. Le rapport d'inversion du sucre de canne au sucre interverti par la levûre paraît constant; je l'ai trouvé de 0,550 pour la température de 15 degrés, le pouvoir rotatoire du sucre de canne étant pris pour unité.

Le glucose en dissolution chauffé n'a pas donné d'altération sensible dans son pouvoir rotatoire entre 18 et 80 degrés de température. L'immobilité du plan de polarisation, dans cette circonstance, n'est qu'apparente; car, si l'on exécute les corrections de dilatation du tube et du sirop, on trouve que, pour une variation de 100 degrés de température de 0 à 100 degrés, la rotation a marché, vers la droite, de 0,0462 du pouvoir rotatoire pris à zéro. Le glucose, bien épuré, possède le même pouvoir rotatoire, quelle que soit son origine; c'est ce que j'ai pu constater sur du sucre de raisin, sur du glucose de fécule préparé dans mon laboratoire, et sur des glucoses de diabètes, de miel et de sucre interverti, que je dois à l'obligeance de M. Soubeiran. Il est à remarquer que le pouvoir rotatoire du glucose est fort affaibli dans sa combinaison avec a chaux; il n'en est pas de même de sa combinaison avec le sel marin, où ce pouvoir est conservé dans toute son intégrité.

Le sucre interverti pouvant se transformer en glucose, et, dans ce cas, le sens de la rotation étant reporté à droite, il sera utile de tenir compte de ce fait dans l'application des procédés d'analyses optiques des sucres, pour ne pas se tromper en fixant le nombre quantitatif du sucre de canne.

Les propriétés suivantes sont à ajouter à celles qui sont déjà connues *pour caractériser* le glucose et le distinguer du

sucre liquide avec lequel il possède plusieurs propriétés communes.

Le glucose hydraté $C^{12}H^{28}O^{14}$ produit à la dégustation une saveur fraîche. Ce phénomène s'explique par la propriété que possède ce sucre de se dissoudre dans l'eau en abaissant la température. 20 grammes de ce sucre dissous dans $0^{lit},1$ d'eau, dans un vase pesant 69 grammes, donnent un abaissement de température de 4 degrés; le sucre de canne, dans les mêmes circonstances, ne produit qu'un abaissement de $0^{o},5$. Cette propriété est assez tranchée pour permettre de reconnaître des mélanges frauduleux de glucose et de sucre de canne; peut-être même pourrait-on mesurer approximativement les proportions du mélange à l'aide d'une méthode analogue à celle que M. Gay-Lussac a donnée pour les mélanges de chlorures de potassium et de sodium.

On peut conclure rigoureusement, du fait précédent, que, lorsque le sucre interverti cristallise en se transformant en glucose, il y a du calorique rendu latent, et que, par conséquent, la cristallisation du glucose manifesterait un abaissement de température si elle était instantanée.

En dissolvant à chaud dans l'alcool à 95 degrés, et en faisant ainsi cristalliser le glucose $C^{12}H^{28}O^{14}$, il est transformé en glucose $C^{12}H^{24}O^{12}$. Cette transformation est démontrée, sans analyse organique, par l'élévation du pouvoir rotatoire qui s'est accru en rapport inverse des poids atomiques des deux sucres. Ce pouvoir réside donc essentiellement dans $C^{12}H^{24}O^{12}$, et il est indépendant des 2 atomes d'eau de cristallisation. Ce dernier sucre, ainsi transformé, peut être chauffé à 100 degrés sans subir la fusion aqueuse.

Si l'on dissout rapidement dans l'eau à une température de 12 à 15 degrés le sucre $C^{12}H^{28}O^{14}$, et qu'on observe de suite son action sur un faisceau polarisé, on trouve qu'il possède un pouvoir rotatoire presque double de celui qui a

été assigné par M. Biot à cette substance. Si l'on chauffe le tube, on voit le plan de polarisation tourner rapidement vers le zéro pour se fixer définitivement au pouvoir du glucose dissous qui diffère peu du nombre donné par M. Biot. Cet effet se produit aussi à la température ordinaire; mais il faut alors plusieurs heures pour qu'il soit complet. Cette observation n'est évidemment que complémentaire de celle qui a été faite par M. Biot sur le sucre de raisin. Cette propriété est commune aux glucoses de toute origine, et elle est tellement caractéristique pour cette sorte de sucre, qu'elle pourra sans doute servir à constater la proportion de cette matière pure contenue soit dans les glucoses du commerce, soit dans les mélanges frauduleux auxquels ils peuvent donner naissance. J'ai déjà pu constater ainsi, approximativement, la valeur des sucres massés du commerce.

A la température ordinaire, la rotation rétrograde du glucose dissous est très-sensible pendant les premiers temps de l'expérience. Il est donc impossible d'assigner maintenant la valeur numérique absolue de cet effet; car on ne sait pas ce qui se produit pendant le temps de la dissolution, qui, elle-même, est accompagnée d'un abaissement de température; cependant je dirai que, dans les conditions les plus favorables où j'ai pu l'observer, ce pouvoir, que l'on peut appeler pouvoir rotatoire du glucose cristallisé, est égal à $\frac{66}{35}$ du pouvoir rotatoire du même sucre dissous à chaud.

En dissolvant dans un même volume d'eau des quantités de sucre de canne, de sucre interverti et de glucose, de manière à donner à cette eau une même saveur sucrée, on peut conclure, des rapports des quantités de sucres employés pour produire cet effet, les rapports des puissances saccharines des sucres; c'est ainsi que j'ai trouvé qu'en réprésentant par l'unité la valeur du glucose pur, celle du sucre interverti est représentée par 1,5, et celle du sucre de canne *par 2. Ces changements* sont produits dans une

même substance par des réactions que la polarisation permet de suivre et de mesurer avec l'œil, à l'exclusion d'autres procédés chimiques plus complexes.

En méditant sur ces faits, en remarquant l'extrême altérabilité du sucre de canne, en remarquant en outre que, pendant le passage du glucose cristallisé à l'état de glucose dissous, le pouvoir rotatoire transitoire passe mathématiquement par celui du sucre de canne, on pouvait, quoique avec peu de raison peut-être, se demander si, dans ce temps fort court où le pouvoir rotatoire est identique avec celui du sucre de canne, ce sucre n'aurait pas eu une existence temporaire. L'expérience répond négativement à cette hypothèse peu rationnelle; car, si l'on traite le sucre par la chaux au moment même où la rotation du sucre de canne se manifeste, on n'obtient que le caractère du glucose sans trace de sucre de canne. Ce pouvoir rotatoire apparent du sucre de canne ne se produit donc, dans la transition, que par la somme des pouvoirs rotatoires des glucoses cristallisés et dissous, celui-là n'éprouvant qu'une transformation moléculaire successive.

La dextrine perd aussi de son pouvoir rotatoire par l'élévation de températoire. J'ai trouvé cette altération brute et sans corrections de dilatation de $0^{gr},07$ du pouvoir rotatoire de la dextrine prise à 18 degrés pour une variation de 18 à 70 degrés de température. La correction de dilatation, si l'on possédait tous les éléments pour la faire, modifierait le chiffre ci-dessus, mais ne changerait pas le sens de l'altération; ce que je voulais seulement constater.

En faisant exécuter, par M. Soleil, les appareils utiles à la constatation de quelques-uns des faits contenus dans cette Note, je lui avais témoigné le désir de vérifier si le pouvoir rotatoire du quartz ne serait pas impressionné par la chaleur, et je lui avais, à cet effet, demandé quelques conseils sur la disposition des pièces utiles pour cette expérience. M. Soleil n'eut pas la patience d'attendre mon

expérience, et constata, avec l'appareil Nuremberg et un cristal de roche perpendiculaire chauffé sur des charbons, une élévation de pouvoir rotatoire de 1 degré du cadran. Depuis, j'ai pu refaire cette expérience dans des conditions meilleures. Deux plaques de cristal de roche perpendiculaires à l'axe de rotations inverses, et se compensant parfaitement, ont donné chacune, à 20 degrés de température, 108 degrés de déviation inverse, en les mesurant avec l'appareil de M. Biot, sur la teinte de passage, ce qui, suivant les formules de ce savant, correspond à une épaisseur de 4mm,538. En les chauffant au bain-marie dans mon appareil spécial, j'ai obtenu 109°,5 à une température de 90 degrés, soit une élévation de pouvoir rotatoire de 1°,30 pour 70 degrés du thermomètre centigrade. J'ai rendu cette propriété bien palpable en chauffant les plaques avec une lampe à alcool, après les avoir placées dans une direction bien perpendiculaire à un faisceau de lumière polarisé. La rotation due à l'élévation de température a été en effet, dans ce cas, de 12 degrés environ; les plaques avaient été chauffées avec ménagement et sans les faire rougir.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUILLET 1846.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim		
1	761,11	+18,6		760,89	+20,9		760,88	+19,9		761,92	+15,9		+22,8	+13,2	Très-nuageux........	O.
2	761,75	+19,7		761,61	+22,7		761,16	+23,9		761,55	+19,4		+24,7	+13,8	Nuageux.............	S. O.
3	762,57	+24,0		762,16	+25,4		761,35	+26,6		761,07	+23,0		+28,0	+14,8	Beau................	S.
4	760,64	+27,3		760,04	+28,8		758,80	+30,2		757,58	+26,2		+31,2	+16,8	Beau................	S. E.
5	752,74	+29,2		750,29	+33,7		749,26	+34,6		752,25	+23,2		+36,5	+18,3	Beau................	S. S. E.
6	753,00	+18,1		751,50	+19,3		750,87	+17,6		750,06	+15,8		+23,0	+14,3	Couvert.............	S. S. O.
7	754,07	+16,6		754,44	+21,4		754,76	+20,4		755,81	+16,5		+21,8	+14,9	Couvert.............	O.
8	754,41	+21,7		753,17	+24,9		751,82	+26,8		750,76	+22,8		+27,3	+11,7	Nuageux.............	S. O
9	750,83	+19,1		750,32	+23,4		750,57	+22,3		751,73	+17,0		+24,4	+17,7	Nuageux.............	S.
10	754,13	+19,5		754,63	+21,6		755,00	+23,1		756,65	+17,6		+23,4	+14,2	Quelques nuages......	O.
11	758,73	+19,5		758,85	+21,3		758,97	+23,3		760,39	+19,8		+24,0	+13,7	Très-nuageux.........	O. N. O.
12	761,45	+20,4		760,91	+22,5		760,19	+24,3		759,89	+20,1		+25,3	+12,8	Beau................	O.
13	758,79	+24,8		757,75	+26,9		756,29	+28,6		753,90	+24,4		+29,8	+14,4	Beau................	S.
14	753,11	+23,3		752,81	+26,5		753,14	+26,9		754,88	+20,7		+29,0	+19,2	Couvert, éclaircies...	S. O.
15	756,78	+22,2		756,97	+22,2		756,23	+23,8		756,60	+20,2		+24,8	+18,0	Couvert.............	O.
16	753,81	+23,9		752,70	+26,3		750,79	+25,8		747,51	+20,2		+27,5	+16,0	Nuageux.............	S. S. O
17	745,84	+19,0		743,64	+20,6		746,30	+20,2		748,91	+14,9		+22,3	+14,0	Très-nuageux.........	O.
18	748,78	+15,2		748,44	+18,3		747,91	+21,9		749,02	+20,5		+21,7	+12,3	Couvert.............	S. S. O. fort.
19	752,17	+20,7		753,13	+25,0		753,36	+25,6		753,94	+20,6		+25,8	+16,7	Couvert.............	S. S. O.
20	755,87	+17,3		757,64	+20,9		758,85	+22,1		759,74	+18,9		+22,8	+16,4	Couvert.............	O.
21	759,58	+20,9		758,62	+23,7		757,94	+25,0		757,55	+20,6		+25,2	+13,1	Couvert.............	S. O.
22	757,60	+18,9		757,62	+21,6		757,00	+22,8		757,25	+19,1		+23,1	+16,6	Couvert.............	S. O.
23	756,65	+22,2		755,37	+26,2		754,35	+28,3		753,54	+23,4		+29,0	+13,0	Beau................	S. S. O.
24	752,74	+27,0		752,16	+31,0		752,92	+25,6		753,83	+20,8		+33,3	+15,3	Nuageux.............	S. S. O
25	758,03	+16,7		758,35	+20,6		758,34*	+19,2		759,74	+16,8		+22,8	+13,7	Nuageux.............	O.
26	762,54	+17,7		762,74	+21,2		762,70	+21,0		764,10	+18,3		+21,9	+12,0	Très-nuageux........	S. O.
27	764,66	+22,5		763,94	+24,0		763,68	+25,0		763,59	+21,9		+26,5	+12,2	Nuageux.............	S. O.
28	763,07	+23,3		761,83	+25,9		760,71	+26,4		759,75	+22,1		+27,4	+17,4	Nuageux.............	N. E.
29	758,42	+24,4		757,22	+27,8		756,02	+29,2		755,53	+24,6		+29,9	+17,3	Beau................	E.
30	754,10	+25,9		753,52	+29,4		753 06	+31,1		753,36	+27,5		+32,3	+17,1	Beau................	N. E.
31	752,60	+20,3		752,17	+32,6		751,53	+33,0		750,91	+25,2		+34,5	+19,5	Couvert.............	E. S. E.
1	756,80	+21,4		755,90	+24,2		755,45	+24,5		755,94	+18,7		+26,3	+15,0	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	754,53	+20,6		754,48	+23,0		754,20	+24,2		754,48	+20,0		+25,3	+15,3	... Moy. du 11 au 20	Cour. 2 348
3	758,18	+22,6		757,59	+25,8		757,11	+26,1		757,19	+21,8		+27,8	+15,2	... Moy. du 21 au 31	Terr. 2,193
	756,46	+21,5		756,23	+24,3		756,63	+24,9		[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]	[illegible]	

RECHERCHES ÉLECTROPHYSIOLOGIQUES ;

Par M. Ch. MATTEUCCI.

(*Transactions philosophiques*, partie II, année 1845.)

(EXTRAIT PAR L'AUTEUR.)

PREMIÈRE PARTIE.

Courant musculaire.

De nouvelles études sur les phénomènes électrophysiologiques étaient pour moi le seul moyen de témoigner à la Société royale de Londres toute ma reconnaissance pour la distinction qu'elle a bien voulu m'accorder.

L'exposition de ces études formera donc le sujet de ces trois premiers Mémoires.

Dès mes premières études sur ce sujet, j'ai surtout constamment cherché à rendre les expériences d'électrophysiologie les plus simples possible, et telles qu'elles pussent être répétées exactement sans avoir en sa possession des instruments d'un prix élevé et qui demandent dans leur maniement une habitude particulière.

La grenouille, préparée et disposée comme dans la *Pl. II*, *fig.* 1, de manière à fermer le circuit de ma pile à éléments musculaires, donne avec exactitude les indications du courant musculaire, de sa direction et de ses lois principales.

J'ai exposé au commencement de ce Mémoire toutes les expériences qui prouvent cet usage de la grenouille ainsi préparée.

Au moyen d'une pile de 20 demi-cuisses de grenouilles, j'ai obtenu disinctement les signes de la décomposition électrochimique.

A cet effet, je mouille avec la solution d'iodure de potassium un papier sur lequel je pose à la distance d'une

ligne à peu près, les extrémités de deux fils de platine vont plonger dans l'eau pure qui remplit les deux cavi extrêmes de la pile musculaire. Afin d'obtenir plus prom tement les signes de la décomposion de l'iodure, j'augm en étendue les extrémités du fil de platine qui plongent d les cavités de la pile, en entortillant un peu ce fil à extrémités; j'ai aussi l'habitude de mouiller le pap trempé dans la solution d'iodure de potassium avec une s lution d'amidon, additionnée de quelques gouttes de sol tion de chlore dissous dans l'eau. Quelques instants apr que le circuit est fermé, on aperçoit une tache jaune-ble qui se forme autour du fil de platine qui se termine dans l cavité de la pile où plonge la partie externe du muscle.

Avec une pile formée de 20 éléments de demi-cuisses d grenouilles, j'ai de même obtenu d'une manière distinc les signes de tension à l'aide d'un condensateur as sensible. A cet effet, je faisais communiquer une des ex trémités de la pile avec le sol, tandis que l'autre extrémit communiquait avec le plateau du condensateur. J'ai souven répété cette expérience, tantôt en faisant communiquer la partie interne du muscle avec le condensateur, et l'extern avec le sol, tantôt en opérant en sens inverse. J'ai de mêm expérimenté la pile musculaire, en mettant une de ses ex trémités en communication avec un des plateaux du conden sateur, et l'autre extrémité avec l'autre plateau. J'ai tou jours obtenu à l'électroscope des signes distincts et constant d'électricité négative provenant de la partie interne d muscle, et de positive de la surface externe.

J'ai encore étudié les lois du courant musculaire en opé rant dans le vide ou dans des gaz différents de l'air atm sphérique. C'est avec l'appareil *fig.* 2 que toutes mes ex périences ont été faites dans ces milieux.

En résumant les résultats obtenus des diverses et nom breuses expériences que j'ai faites afin de découvrir l'in fluence de différents milieux gazeux (l'air, l'air très-raréfi

l'oxygène, l'hydrogène, l'acide carbonique) sur l'intensité et sur la durée du courant musculaire, nous devons en conclure que cette influence est nulle ou insensible, ou qu'en d'autres termes, les causes immédiates du développement d'électricité dans les muscles résident dans le muscle même, indépendamment du milieu gazeux dans lequel il se trouve placé.

Ce n'est que dans le gaz hydrogène qu'on voit persister les signes du courant musculaire très-longuement; mais j'ai bien démontré avec l'appareil *fig.* 4, dans lequel une seule des lames de platine est plongée dans l'hydrogène, que cette différence était due à l'action de ce gaz sur les lames de platine du galvanomètre.

Enfin, un très-grand nombre d'expériences sont décrites dans ce Mémoire pour étudier la relation qui existe entre le courant musculaire et les différentes circonstances qui peuvent modifier la nutrition du muscle. En faisant respirer des grenouilles dans le bocal, *fig.* 3, à des températures très-différentes, qui avaient été plus ou moins longuement hors de leurs eaux marécageuses, et puis en comparant l'intensité du courant musculaire donné par le même nombre d'éléments, je suis parvenu à des résultats très-constants.

De même je dois dire de l'influence de la circulation du sang et des respirations artificielles sur le courant musculaire.

Je ne donne ici que les conséquences générales :

1°. L'intensité et la durée du courant musculaire sont indépendantes de la nature du gaz au milieu duquel la pile musculaire se trouve.

2°. Ce courant, ainsi que je l'ai déjà démontré dès mes premières recherches, est de même indépendant de l'intégrité du système nerveux célébro-spinal, et les fonctions qui exercent sur son intensité une influence marquée sont la respiration et la circulation sanguine.

3°. Les poisons qui paraissent agir directement sur le système nerveux n'ont point d'influence sur le courant musculaire : parmi eux je citerai l'acide hydrocyanique, la morphine, la strychnine.

4°. L'hydrogène sulfuré et le gaz nitreux ont une influence marquée pour diminuer l'intensité du courant musculaire.

5°. L'intensité du courant musculaire varie selon la température dans laquelle les animaux ont vécu pendant un certain temps; il est inutile de faire observer que ce résultat ne peut se remarquer que dans les animaux qui ont, comme les grenouilles, la température du milieu dans lequel ils vivent.

6°. L'intensité du courant musculaire croît en proportion du rang qu'occupent dans l'échelle animale les êtres sur lesquels on opère, tandis que la durée de ce courant après la mort varie en raison inverse.

En rapprochant ces résultats de ceux qui sont généralement admis par les physiologistes, et tirés de nombreuses expériences sur les différentes propriétés vitales des muscles, il est impossible de ne pas s'apercevoir que la propriété des muscles immédiatement liée au courant musculaire, est la même que Haller appelait *irritabilité*, et qui, je crois, est désignée aujourd'hui par les physiologistes sous le nom de *contractibilité organique*, ou simplement *contractibilité*.

Quant à la manière de se représenter l'origine du courant musculaire, je ne trouve, dans mes nouvelles expériences, que la confirmation de l'opinion que j'ai déjà émise dans mes travaux précédents. Les actions chimiques qui ont lieu dans la nutrition du muscle, et principalement celles qui surviennent dans le contact du sang artériel avec la fibre musculaire, sont, selon toute probabilité, la source de cette électricité dans les muscles. Je ne répéterai pas ici de nouveau toutes les nombreuses et minutieuses recherches,

et les soins que j'ai dû apporter dans la longue série d'expériences que j'ai tentées afin d'exclure toute cause de courant électrique qui ne soit pas propre au muscle; et, pour ceux qui auront voulu suivre la description de mes expériences, il ne pourra exister aucun doute que l'origine du courant musculaire réside dans le muscle vivant ou doué d'un certain degré de vitalité. Les expériences rapportées en faisant agir la pile musculaire dans le vide, dans l'hydrogène, dans l'oxygène, dans l'acide carbonique, prouvent de la manière la plus évidente que ce n'est pas l'action du gaz sur la surface interne du muscle qui cause le courant. Pour lever toute espèce de doute, j'ai poussé les précautions jusqu'à préparer les moitiés de cuisses de grenouilles avec des ciseaux dorés et même avec des lames de verre qui coupaient médiocrement. Le courant musculaire a été le même dans tous les cas. On pourra m'objecter, en raisonnant d'après une théorie toujours célèbre, quoiqu'elle soit aujourd'hui abandonnée ou modifiée par un grand nombre de physiciens, que la cause du courant musculaire se trouve dans le contact de la portion interne du muscle avec la portion externe, ou de deux corps hétérogènes. Admettons que celle-ci soit l'interprétation la plus simple de tous les faits que j'ai découverts : il me suffit qu'il soit bien démontré que ce contact de parties hétérogènes du muscle produit de l'électricité dans les conditions trouvées, et telles qu'elles sont décrites dans les résultats généraux que je viens de rapporter.

Quant à moi, j'admets plus volontiers que le développement de l'électricité se fait dans le muscle vivant par l'action chimique qui a lieu entre le sang artériel et la fibre musculaire, que les deux états d'électricité opposée se neutralisent dans les conditions naturelles du muscle, dans les mêmes points où ils se développent, et que, dans la pile musculaire que j'ai imaginée, une portion de cette électricité est mise en circulation, ainsi que cela arriverait dans

une pile à acide et à alcalis réunis entre eux au moyen d'un corps simplement conducteur.

Je terminerai ce Mémoire sur le courant musculaire en rapportant une expérience qui me paraît appelée à établir l'origine du courant musculaire, conformément à ces prévisions.

J'ai préparé, avec une très-fine membrane d'intestin grêle, un grand nombre de petites cavités coniques du volume à peu près d'une demi-cuisse de grenouille. A cet effet, on coupe de petites pièces triangulaires de la susdite membrane, ensuite on les roule en forme de cône sur une petite forme de bois, et on les colle avec de la gomme. Lorsque ces petits cônes étaient séchés, je faisais préparer une certaine quantité de fibrine, en agitant le sang d'un bœuf à peine tué. J'ai immédiatement rempli de cette fibrine imbue de sang les susdits cônes, dont je me suis servi pour composer une pile de 20 éléments exactement semblables à la pile des demi-cuisses; je n'ai obtenu de cette pile, et avec le plus sensible de mes galvanomètres, aucun signe de courant. Il ne faut pas croire que la conductibilité manquât à la pile que je viens de décrire : en effet, j'ai préparé quatre demi-cuisses de grenouilles, je les ai ajoutées aux 20 éléments décrits plus haut, et j'ai obtenu une déviation peu différente de celle que donnait la pile lorsqu'elle agissait seule. Ce fait prouve évidemment que la simple hétérogénéité des parties animales ne suffit pas pour produire le courant musculaire : au moins cette hétérogénéité doit être celle qui se rencontre dans le muscle vivant.

DEUXIÈME PARTIE.

Du courant propre de la grenouille.

Dans la première partie de ces Mémoires, en opérant sur des piles de différentes parties de la grenouille, et telles

qu'on le voit dans les *fig.* 5, 6, 7, 8, j'ai démontré que le courant musculaire et le courant propre sont, en général, sujets aux mêmes lois, et varient également dans les mêmes circonstances.

Mais pourquoi le courant propre appartient-il exclusivement à la grenouille? Voilà la demande que je me fais depuis longtemps, et à laquelle j'espère à la fin avoir donné une réponse satisfaisante.

Je m'étais aperçu souvent, en opérant assez rapidement sur des lapins, sur des pigeons, sur des poulets, que l'on arrivait fréquemment à obtenir des signes de contractions propres, c'est-à-dire qu'on obtenait sur les animaux à sang chaud la célèbre expérience de Galvani. Après avoir enlevé les cuisses à ces animaux, après avoir mis le nerf à découvert, en repliant le nerf sur la jambe, les contractions apparaissent fréquemment. On les obtient encore d'une manière plus constante en composant les piles avec des cuisses semblables, et en faisant communiquer le nerf avec la jambe. Toutes les fois cependant que j'ai essayé de former des piles avec de semblables cuisses, j'ai constamment obtenu les signes de courant musculaire, et, par cette raison, les contractions pouvaient être attribuées à ce courant.

Observons cependant qu'en formant ces piles il est impossible de ne pas comprendre dans le circuit la portion interne du muscle au moyen duquel on établit toujours une pile analogue à celle des moitiés de grenouilles coupées au milieu de la cuisse, *fig.* 6. En observant les points de la patte de la grenouille qu'il faut toucher, afin d'obtenir mieux la contraction propre, on a observé déjà, depuis Galvani, que ce sont ceux du tendon funiculaire au moyen duquel le muscle jumeau ou gastronémien s'implante au talon.

Dans une expérience qui m'est propre, et que j'ai décrite page 100 de mon *Traité des phénomènes électro-physiologiques des animaux,* j'avais tenté d'enlever la

surface tendineuse des muscles des jambes ; ensuite, en composant la pile avec les grenouilles préparées de cette manière, j'obtenais le courant dans la direction ordinaire, c'est-à-dire des pieds à la tête de l'animal. Toutefois cette expérience ne prouvait pas que le courant propre existât indépendamment de la surface tendineuse du muscle : en effet, en enlevant le tendon, je ne faisais que découvrir le muscle, et former, de cette manière, une pile musculaire dont le courant circule dans la direction de la partie interne à la partie externe du muscle, et se trouve partant dans la même direction que le courant propre.

Voici les expériences qui m'ont conduit à généraliser le phénomène du courant propre de la grenouille. Il n'est pas difficile de préparer le muscle jumeau ou gastronémien de la grenouille, en lui laissant une certaine portion du tendon funiculaire ou tendon d'Achille, qui va s'insérer sur le talon et faisant au muscle, à la partie supérieure, le moins de dégât possible. J'ai préparé un grand nombre de ces éléments et les ai disposés en pile, comme on le voit dans la *fig.* 9, de manière que l'extrémité tendineuse se trouve en contact de la partie la plus charnue du muscle. J'ai obtenu de cette pile les signes d'un courant dirigé dans le muscle, dans la direction du tendon au corps du muscle, c'est-à-dire la même direction que le courant propre. En comparant entre elles des piles d'un égal nombre d'éléments de seules pattes ou de seuls muscles gastronémiens, l'intensité du courant a été sensiblement la même.

Il n'est également pas difficile de préparer, sur la grenouille, le muscle droit antérieur de la cuisse, en conservant l'extrémité tendineuse qui s'insère sur la rotule, et en laissant à découvert le moins possible de surface interne musculaire à la partie supérieure. De cette manière, j'ai pu former une pile avec autant de muscles droits antérieurs de la cuisse, en les disposant toujours de manière à ce que l'extrémité tendineuse reposât sur la surface du muscle le

plus loin possible de la partie interne ou coupée de ce muscle. Une pile, formée de cette manière, m'a donné des signes constants et distincts d'un courant dirigé dans le muscle du tendon au corps du muscle. Quant à l'intensité, je dois dire que j'ai toujours obtenu des signes plus faibles d'une pile de muscles droits antérieurs de la cuisse que d'une pile de moitiés de pattes ou de gastronémiens. Il est bien naturel que la cause de cette différence soit due à ce qu'on introduit dans le circuit un courant musculaire dans une direction contraire. Et, en effet, pour peu que l'on change la disposition des éléments de ces piles, de telle manière que le tendon d'un des éléments repose tout près ou en contact de la portion interne du muscle, *fig.* 10, les signes du courant propre deviennent très-faibles ou cessent complétement.

J'ai de même préparé, sur les grenouilles, un certain nombre de cubitaux antérieurs ou muscles de l'avant-bras, qui possèdent également, vers leur extrémité carpienne, un ruban tendineux passablement distinct. Une pile formée de ces muscles, en disposant comme à l'ordinaire le tendon sur la surface musculaire de l'élément, donne des signes constants et très-distincts dans le muscle d'un courant dirigé du tendon au corps du muscle. Voilà donc le fait du courant propre généralisé sur la grenouille : dans tous les muscles de cet animal, le courant est dirigé du tendon à la surface du muscle.

Il me restait à étendre ce fait sur des muscles d'animaux à sang chaud, et l'expérience n'a pas manqué de réussir de manière à ne laisser aucun doute.

Dans ces expériences, je me suis servi de poulets, de pigeons, de lapins et de chiens. Il est nécessaire d'agir sur ces animaux avec une grande rapidité, parce que, comme pour le courant musculaire, les signes du courant que nous étudions maintenant disparaissent assez promptement. Il est nécessaire d'avoir *au moins* 6 à 8 éléments pour obtenir des

signes de courant qui ne laissent aucun doute. Dans tous ces animaux, les extrémités musculaires qui répondent au pied ont leur tendon beaucoup plus distinct et compacte que ceux de l'extrémité supérieure. Dans le principe, j'aurais voulu séparer les différents muscles, ainsi que je l'avais fait sur les muscles des grenouilles; mais le procédé est beaucoup plus difficile avec les muscles de ces animaux, puisqu'il arrive presque toujours qu'ils se déchirent. Afin de mieux réussir après avoir enlevé les téguments, je coupe la cuisse le plus près possible de l'articulation iléo-fémorale, et, dans les pigeons, on fait facilement la désarticulation par arrachement. On essuie bien la surface de ces éléments, et l'on prépare la pile, *fig.* 11, en les disposant de manière à ce que l'extrémité inférieure de la jambe, où les tendons se réunissent, repose sur la surface des masses musculaires de la jambe. De cette manière, les muscles de la cuisse n'ont aucune action dans le circuit. Avec une pareille disposition de 8 éléments obtenus en opérant sur des lapins ou sur des pigeons, on obtient des signes d'un courant qui est de 12, à 15, à 20 degrés à mon galvanomètre, et dont la direction dans la pile est des extrémités tendineuses aux surfaces musculaires. Il suffit de faire intervenir les cuisses dans cette pile, *fig.* 12, c'est-à-dire de placer la partie interne du muscle en contact de l'extrémité tendineuse, pour que le signe du courant soit renversé à l'instant, ayant alors le courant musculaire; ce qui prouve combien il est nécessaire de ne comprendre dans le circuit aucune portion de la partie interne du muscle, afin d'obtenir les signes du courant dirigé du tendon au muscle.

Nous pouvons donc conclure que, « en touchant une » masse musculaire d'un animal vivant ou récemment tué, » avec un arc conducteur homogène dont une des extré- » mités est en contact avec le tendon du muscle, l'autre » avec la surface du muscle lui-même, on obtient les » signes d'un courant électrique qui circule dans la masse

» musculaire, dirigé du tendon à la surface externe du
» muscle. »

Si j'ai bien compris les belles recherches anatomiques de M. le docteur Bowmann, il en résulterait que les extrémités des fibres élémentaires des muscles seraient immédiatement *connexes* et *continues* avec la fibre tendineuse, tandis que le sarcolème qui recouvre le muscle disparaîtrait brusquement là où commence le tendon. Je ne peux m'abstenir, par suite de cette disposition, d'émettre sur l'origine du courant propre une hypothèse qui réduirait à un seul principe toutes nos connaissances d'électricité animale. En admettant que la fibre tendineuse, par ses rapports de structure avec la fibre musculaire, par sa conductibilité, représente la portion interne du muscle, et que le sarcolème, au contraire, soit distingué sous ce même rapport de la fibre musculaire, le courant propre, dirigé toujours du tendon à la surface musculaire, devient le cas le plus simple, le plus général du courant musculaire. N'oublions jamais les analogies de l'élément électromoteur musculaire avec l'élément voltaïque : le zinc est représenté par les éléments de la fibre musculaire; le liquide acide par le sang; le platine par l'enveloppe du muscle. Quel que soit le corps conducteur au moyen duquel on fait communiquer le zinc avec le platine, le courant suit toujours la même direction. S'il est bien prouvé par l'anatomie que les extrémités tendineuses se continuent avec les extrémités des fibres musculaires, et que le sarcolème, qui enveloppe le muscle seul et non son tendon, ne se continue pas, ne se confond pas avec la fibre musculaire, l'analogie entre l'élément musculaire et le voltaïque sera parfaite.

Le phénomène qu'on appelait courant propre de la grenouille se trouve dans tous les animaux, et, suivant toutes les analogies, c'est un cas naturel du courant musculaire.

TROISIÈME PARTIE.

De la contraction induite.

Par la dénomination de *contraction induite*, on a voulu en Angleterre exprimer un fait physiologique découvert par moi, et décrit dans le chapitre X de mon *Traité des phénomènes électrophysiologiques des animaux*. Dorénavant j'emploierai cette dénomination, qui a l'avantage d'exprimer d'une manière brève le phénomène, et en quelque sorte sa nature.

Je commencerai par rappeler en peu de mots en quoi consiste ce fait, et les recherches principales auxquelles je me suis livré aussitôt après sa découverte.

Après avoir préparé une grenouille galvanoscopique, on fait reposer son nerf sur une ou sur les deux cuisses d'une grenouille préparée de la manière ordinaire; ceci terminé, en appliquant les pôles d'une pile sur les plexus lombaires de la grenouille, on voit, au moment de la contraction des muscles des cuisses, se réveiller en même temps des contractions dans la patte galvanoscopique dont le nerf repose sur les cuisses de la grenouille. J'ai découvert ce même fait en posant le nerf de la grenouille galvanoscopique sur le muscle de la cuisse d'un lapin, en faisant contracter ce muscle au moyen d'un courant qui traverse son nerf. J'ai également vu se manifester les contractions de la grenouille galvanoscopique, sans me servir du courant électrique pour mettre en contraction le muscle dans lequel ces mêmes contractions doivent se manifester, me servant également d'un excitant quelconque appliqué sur la moelle épinière ou sur les plexus lombaires. Enfin j'ai tenté ces expériences en interposant, entre le nerf de la grenouille galvanoscopique et la surface musculaire, des couches très-minces de substances diverses. Une feuille d'or ou une couche très-mince *et isolante* de mica ou de papier glacé interposé empê-

chent le phénomène, c'est-à-dire que les contractions induites manquent dans la grenouille galvanoscopique; tandis qu'au contraire une couche de papier mince et imbibée d'eau n'arrête pas cette même contraction.

De l'ensemble de ces faits, on était autorisé à conclure: 1° que les contractions induites dans la grenouille galvanoscopique ne pouvaient être considérées comme étant dues au courant électrique diffus; 2° et qu'on était, au contraire, porté à admettre une décharge électrique durant la contraction d'un muscle.

Afin d'appuyer sur des faits cette explication des contractions induites, j'ai tenté un grand nombre d'expériences qui sont décrites dans le chapitre cité. A cet effet, je composais une pile de grenouilles entières, et je fermais le circuit avec les deux extrémités du galvanomètre. Après avoir laissé à l'aiguille le temps de s'arrêter, je touchais les nerfs des grenouilles qui composaient la pile, avec une solution de potasse, et de cette manière, des contractions se produisaient dans ces grenouilles. En opérant ainsi, j'ai vu souvent la déviation augmenter de quelques degrés, et l'aiguille redescendre ensuite. Quand les grenouilles avaient été touchées souvent avec la potasse, ou étaient suffisamment affaiblies, de manière qu'en les touchant de nouveau avec l'alcali il n'y eût plus de contractions, il m'est arrivé, dans le plus grand nombre des cas, de ne plus obtenir aucun signe d'augmentation à l'aiguille du galvanomètre. Finalement, en touchant les nerfs de grenouilles disposées en piles avec des solutions acides ou salines, la déviation n'augmentait jamais; au contraire, elle diminuait rapidement.

Ces faits, auxquels je me suis arrêté, pouvaient apparaître en quelque manière favorables à l'idée, que les contractions par influence étaient un effet d'une décharge électrique qui accompagne l'action de la contraction musculaire; malgré cela, je terminais le chapitre cité par les paroles suivantes: « Je n'ose point affirmer que la question soit complétement

» résolue, et je me suis arrêté, ne sachant plus par quelle
» route m'avancer pour la résoudre. »

Cependant l'importance du fait de la contraction induite m'a paru très-grande, et c'est pour cette raison que je n'ai pas manqué, dans ces derniers temps, de l'étudier avec toute l'attention possible, et j'espère l'avoir fait avec quelque succès. Je destine donc ce Mémoire à la description détaillée de toutes les expériences que j'ai tentées sur la contraction induite. Je prie le lecteur de me pardonner la prolixité avec laquelle je m'en acquitterai.

Dans la première partie de ce Mémoire, j'ai exposé un grand nombre d'expériences faites pour découvrir si dans la contraction musculaire il y avait développement d'électricité. C'est surtout avec la disposition de la *fig.* 13, que le plus grand nombre d'expériences a été fait, en fermant le circuit de la pile avec le galvanomètre, en laissant fixer l'aiguille et puis en éveillant les contractions musculaires, en touchant les nerfs avec de l'alcali.

Toutes les fois que les expériences sont bien faites, on *ne voit pas augmenter les signes du courant pendant la contraction*.

Je vais maintenant exposer un grand nombre d'expériences que j'ai faites sur le phénomène des contractions induites; mais d'abord je prierai de nouveau le lecteur de m'excuser de la prolixité avec laquelle je décrirai les expériences, et de leur grand nombre. Le fait des contractions induites est certainement si important et en même temps si obscur, qu'on ne peut en déterminer les lois qu'après de longues et patientes recherches.

Il suffit d'avoir vu une fois le fait de la contraction induite obtenu sans réveiller les contractions au moyen du courant électrique, pour qu'on ne puisse plus admettre que ce courant soit la cause directe des contractions par influence. Après avoir posé le nerf de la grenouille galvanoscopique sur les muscles de la cuisse d'une grenouille

préparée de la manière ordinaire, si, au moyen de ciseaux, ou avec la pointe d'une lame de verre, ou d'une autre manière quelconque, on déchire promptement la moelle épinière de la grenouille, il est rare que les contractions induites manquent. Il est certain toutefois qu'en excitant la contraction des cuisses par le passage du courant au milieu des plexus lombaires, le phénomène des contractions induites ne manque presque jamais.

C'est pourquoi, dans mes recherches, m'étant servi le plus souvent du courant pour exciter les contractions, j'ai pris toutes les précautions afin de n'avoir jamais à craindre la diffusion de ce courant dans la grenouille galvanoscopique ou dans les cuisses de la grenouille entière. La méthode qui a réussi le mieux est celle qui consiste à remplir presque entièrement de térébenthine une assiette de table ordinaire, et d'étendre la grenouille sur la térébenthine. Il est inutile de dire que l'on doit employer de la térébenthine assez épaisse pour que la grenouille ne puisse pas être submergée; il faut de même avoir soin, en préparant la grenouille galvanoscopique, de ne laisser aucune petite portion de muscle attachée au nerf.

Quelle que soit la disposition du nerf de la grenouille galvanoscopique relativement aux fibres musculaires de la cuisse, le phénomène des contractions induites subsiste toujours. Ainsi, dans quelques cas, j'ai étendu ce nerf parallèlement aux fibres musculaires, ou bien je l'ai étendu d'une manière normale aux susdites fibres, ou bien je l'ai plié en zigzag, c'est-à-dire dans tous les sens, et l'on a toujours obtenu, dans tous les cas et sans différence sensible, les contrations induites.

Ces mêmes contractions s'obtiennent en appliquant le nerf de la grenouille galvanoscopique sur le muscle gastronémien de la jambe.

J'ai aussi essayé de laver plusieurs fois dans l'eau pure la grenouille inductrice, afin d'enlever jusqu'à la moindre

trace de sang ou d'autre liquide qui pourrait se trou-
répandue sur la surface de ses muscles, et les contracti-
induites ont également existé.

J'ai coupé avec un rasoir, ou mieux, avec des ciseaux,
surface des muscles, j'ai ensuite posé le nerf de la grenou-
galvanoscopique sur le plan interne des mêmes muscles;
contraction induite existait.

Les mêmes phénomènes ont été observés en disposant
nerf de la grenouille galvanoscopique sur le muscle,
façon que l'extrémité de ce nerf se replia sur le nerf lu-
même, et vint former une espèce de circuit fermé.

J'ai voulu voir de même si les contractions induites ex-
taient aussi lorsque le nerf de la grenouille galvanoscopiq-
n'avait pas été coupé. J'ai, pour cela, préparé la grenou-
de manière à conserver le nerf dans son intégrité; et vo-
comment: Après avoir écorché une grenouille, je lui enl-
les viscères, ensuite les os et les muscles du bassin, et fin-
lement les muscles de la cuisse, en ayant soin de préserv-
le nerf. De cette manière, j'ai une grenouille dont le sy-
tème nerveux est intact, et qui laisse à découvert un lo-
filament nerveux, c'est-à-dire le plexus lombaire et le ne-
d'une cuisse. La grenouille étant dans cet état, j'en prépa-
une autre à la manière ordinaire, que je pose sur la térébe-
thine, ainsi que j'en ai donné la description. Alors je di-
pose le nerf de la grenouille préparée, ainsi qu'il a été dit,
sur les cuisses de l'autre grenouille, *fig.* 14. En excitan-
les contractions musculaires, on obtient les contractions
induites, ainsi qu'on les a en se servant de la grenouille
galvanoscopique, et l'on a, dans le même temps, les con-
tractions dans les muscles du dos et dans l'autre jambe de
la grenouille induite. Nous aurons occasion plus loin de
revenir sur cette expérience, de laquelle, pour le
nous nous bornons à conclure que les contraction
s'obtiennent aussi lorsque le nerf qui repose sur les
en contraction est dans un état parfait d'intégrité.

vant de la grenouille préparée de cette manière, j'ai obtenu les contractions induites, en faisant en sorte que le nerf qui est en contact du muscle en contraction soit déjà en quelque manière excité ou par un courant, ou par un excitant quelconque. J'ai cherché, à cet effet, à introduire la grenouille galvanoscopique dans le circuit d'un couple voltaïque, ou à appliquer sur son nerf une goutte de solution alcaline. Toutes les fois que les muscles *inducteurs* entrent en contraction, il y a toujours contraction induite, soit que le nerf par lequel cette contraction est transmise soit déjà excité ou non, et, par conséquent, lorsqu'aussi le muscle sur lequel se produit cette contraction induite est déjà en contraction.

Un grand nombre d'expériences et assez faciles peuvent être tentées pour prouver que, de quelque manière que soit excité le nerf du muscle inducteur, si sa contraction manque, la contraction induite manque aussi. Je me bornerai à en rapporter quelques-unes des principales. Après avoir coupé les nerfs en deux ou trois endroits du muscle inducteur, la contraction induite manque toujours lorsque l'on stimule d'une manière quelconque le nerf du muscle que j'appellerai *inducteur,* quoiqu'il ne puisse pas entrer en contraction dans ce cas.

Sans couper le nerf, si l'on fait la section de toutes les extrémités tendineuses des muscles de la cuisse, et si l'on fait de même d'autres sections transverses dans les mêmes muscles, en ayant soin de ne pas couper les nerfs, lorsqu'on les excite, la contraction inductrice et la contraction induite manquent.

En enlevant avec soin tous les muscles de la jambe d'une grenouille, on peut obtenir à découvert le filet nerveux qui parcourt cette même jambe. Que l'on irrite ce nerf, soit avec le courant ou au moyen d'un autre excitant quelconque, après avoir étendu le nerf de la grenouille galvanoscopique sur les muscles de la cuisse de l'autre, les

muscles de la cuisse n'entrent pas en contraction; la con-
traction induite manque.

En opérant sur des lapins ou sur des chiens, j'ai pu agir avec le courant électrique sur les filets nerveux qui se distribuent aux reins, à l'estomac, aux intestins; en attendant le nerf de la grenouille galvanoscopique était étendu sur ces diverses parties, dans les mêmes conditions dans lesquelles ils se trouve placé sur les muscles : je n'ai jamais obtenu aucun signe de contraction induite.

J'ai cherché aussi à découvrir s'il y avait contraction induite en appliquant le nerf de la grenouille galvanoscopique sur le nerf excité. A cet effet, il suffit de préparer deux grenouilles galvanoscopiques et d'étendre le nerf de l'une sur le nerf de l'autre, dans les points rapprochés de la patte. Pour faire cette expérience avec tout le soin nécessaire, on dispose les deux grenouilles sur de la térébenthine. Alors, ou au moyen du courant, ou avec un autre excitant quelconque, on irrite les points supérieurs du nerf de la grenouille, que je continuerai d'appeler inductrice: il n'y a aucune contraction induite dans la grenouille galvanoscopique, tandis que cette contraction existe immédiatement si son nerf est étendu sur le gastronémien de l'autre grenouille. Il est inutile de dire qu'en se servant du courant pour exciter les contractions, on ne doit jamais placer les pôles de la pile en contact ou à proximité du nerf de la grenouille galvanoscopique. On devra conclure, de l'expérience susmentionnée, qu'un nerf excité, et dans lequel certainement circule la cause qui développe la contraction dans le muscle, et la sensation dans le cerveau, n'agit pas sur le nerf de la grenouille galvanoscopique, bien qu'il soit en contact avec lui.

J'ajouterai encore l'expérience suivante : j'ai découvert avec le plus grand soin possible le cerveau d'une grenouille préparée de la manière ordinaire, et, sur ce cerveau, j'ai étendu le nerf de la grenouille galvanoscopique. Dans p

sieurs expériences tentées de cette manière, j'ai appliqué le courant, tantôt direct, tantôt en sens inverse, sur les plexus lombaires; dans d'autres, j'ai touché ces plexus avec de la potasse, et j'obtenais toujours les contractions dans les membres inférieurs et des convulsions dans le dos. Cependant je n'obtins jamais de contraction induite dans la grenouille galvanoscopique qui était étendue sur le cerveau.

La contraction induite s'obtient donc du seul muscle en contraction.

J'ai cherché à découvrir comment ces contractions induites s'affaiblissaient en les faisant développer d'un muscle dont la contraction était induite. En un mot, j'ai cherché les contractions induites de second, de troisième ordre, etc. Pour cela, je prépare plusieurs grenouilles galvanoscopiques, et une de la manière ordinaire, et je les dispose de la manière suivante : sur les muscles des cuisses de la grenouille entière j'étends le nerf d'une grenouille galvanoscopique; sur le gastronémien de celle-ci, j'étends le nerf d'une autre grenouille galvanoscopique, et ainsi successivement : le tout est posé sur la térébenthine. En excitant les contractions dans la grenouille entière, j'ai vu, dans plusieurs cas, ces trois grenouilles galvanoscopiques se contracter en même temps, et presque toutes avec la même vivacité. Les contractions ne manquent jamais dans deux grenouilles galvanoscopiques, mais je n'ai jamais pu en voir quatre en contraction; il existe donc la contraction induite de premier, de second, de troisième ordre.

Avant d'en venir aux conséquences que l'on peut tirer des faits que j'ai exposés plus haut, il me reste encore à décrire les nombreuses expériences que j'ai faites afin de découvrir l'influence des corps placés entre le muscle en contraction et le nerf de la grenouille galvanoscopique, sur la contraction induite.

Dès mes premières expériences sur la contraction in-

duite, j'avais vu qu'en étendant sur les muscles une feuille d'or dont on se sert pour dorer, et en posant ensuite sur le muscle doré le nerf de la grenouille galvanoscopique, on n'obtenait plus cette contraction. Afin que cela eût lieu, il fallait toutefois que le muscle fût complétement doré, ce qui n'a pas lieu, surtout après une ou deux contractions, par lesquelles la feuille d'or est déchirée. Alors aussi j'avais vu qu'un papier verni (papier glacé), interposé entre le muscle et le nerf, empêchait la contraction par influence. Enfin, un papier à filtrer trempé d'eau ou du liquide séreux qui baigne la surface des muscles, interposé entre le muscle et le nerf de la grenouille galvanoscopique, n'empêche pas les contractions induites. Nos connaissances se réduisaient à ces trois cas relatifs à l'influence des corps interposés sur la contraction induite. Pour cette raison j'ai dû chercher à étendre beaucoup et à varier les expériences. Le mode constant d'opérer dont je me suis servi, consiste à préparer une grenouille à la manière de Galvani, et à la placer sur la térébenthine; en attendant, un aide prépare des grenouilles galvanoscopiques, dont j'étends le nerf sur les muscles des cuisses de la première grenouille. Afin de réveiller les contractions inductrices, je me sers toujours d'une petite pile à la Faraday de 15 éléments, plongés dans l'eau pure, et dont les conducteurs sont couverts de soie et vernis.

Il n'y a pas de corps liquide, dans la nombreuse classe de ceux que j'ai éprouvés, qui empêche la contraction induite; l'eau, l'eau légèrement acidulée ou salée, le sérum, le sang, l'huile d'olive, l'alcool étendu d'eau, le verni d'alcool et de résines, l'huile volatile de térébenthine, sont les liquides employés dans ces expériences, et à travers lesquels la contraction induite a lieu. J'ai toujours pour habitude de laisser tomber quelques gouttes du liquide expérimenté sur le muscle, et de mouiller le nerf de la grenouille galvanoscopique avec ce même liquide. La con-

traction induite subsiste encore, si un très-mince papier à filtrer, trempé des mêmes liquides, est interposé entre le muscle et le nerf.

Le peu de conductibilité de quelques liquides employés (l'huile, l'huile volatile de térébenthine, le vernis, etc.), m'a fait douter que la contraction induite pouvait exister malgré l'interposition d'un corps parfaitement isolant.

En effet, je me suis assuré qu'à travers une couche même très-mince des susdits liquides, tant le courant musculaire que le propre, ne se propageaient pas. En prenant la grenouille galvanoscopique avec la main, et en la mettant, au moyen de son nerf, en contact d'un papier mouillé, qui par une manière quelconque soit en communication avec le sol, on obtient les contractions dues au courant propre. La même chose arrive en touchant avec le nerf de la grenouille galvanoscopique les muscles quels qu'ils soient d'une grenouille ou d'un autre animal en communication avec le sol. Dans tous ces cas, c'est toujours le courant propre qui circule à travers l'observateur, le sol, le corps touché et la grenouille galvanoscopique. Maintenant, si l'on baigne le nerf de la grenouille galvanoscopique dans l'huile, dans l'huile volatile de térébenthine ou dans le vernis, la légère couche qui reste adhérente au nerf suffit pour que la circulation du courant propre soit empêchée.

Il n'est donc pas douteux que, si la contraction induite se propage à travers une couche de l'une de ces substances isolantes que nous avons citées, certainement cette contraction induite ne peut être due à un courant qui, développé dans le muscle en contraction d'une manière quelconque, passerait dans le nerf de la grenouille galvanoscopique.

Toutefois, ces expériences étaient si importantes pour la théorie du phénomène de la contraction induite, que j'ai voulu tenter d'interposer entre le muscle en contraction et le nerf de la grenouille galvanoscopique un corps qui fût encore

plus mauvais conducteur que ceux que j'ai cités. Le corps qui m'a servi dans ces expériences a été la térébenthine de Venise presque solide, et rendue plus ou moins liquide par l'addition d'un peu d'huile essentiel de térébenthine. Aprés avoir enduit les cuisses d'une grenouille avec ce mélange et en avoir baigné le nerf de la grenouille galvanoscopique, je prépare l'expérience comme d'habitude, *et je vois la contraction induite exister*. Pour prouver la mauvaise conductibilité du mélange dont je me sers, je me hâte de dire de suite que si j'applique un pôle de la pile avec lequel j'excite les contractions, sur la couche du mélange isolant, bien entendu, sans pénétrer jusqu'au muscle, et si je touche avec l'autre pôle la jambe de la grenouille galvanoscopique, il ne se réveille pas de contractions dans la grenouille. Il est donc prouvé, d'après les expériences que j'ai citées, que la contraction induite se propage à travers une couche de substance isolante telle, qu'elle empêche la propagation, non-seulement du courant musculaire et du courant propre, mais encore du courant qu'excite la contraction inductrice.

Si la couche isolante interposée dépasse en grosseur certaines limites, et si elle n'a pas une liquidité convenable, la contraction induite n'a pas lieu.

Il est impossible de déterminer dans quelles limites d'épaisseur de couche et de fluidité du mélange cela a lieu; il me suffit d'avoir prouvé par l'expérience que, dans quelques cas, qu'on peut très-aisément vérifier, on obtient la contraction induite, tandis qu'entre le muscle et le nerf se trouve interposée une couche isolante qui, certainement, empêche le courant musculaire et le courant propre, ainsi qu'un courant voltaïque.

Je dirai finalement que je n'ai jamais réussi à obtenir la contraction induite en me servant d'un corps solide interposé, tant mince que je l'aie choisi, et quelle que fût sa nature. A cet effet, je me suis servi de lames de mica extrê-

mement minces, de lames de sulfate de chaux, de feuilles d'or, de papier collé, de feuilles de végétaux, etc., etc.: toujours la contraction induite a manqué. C'est cependant un fait assez curieux, et, je crois, important aussi dans ses conséquences, que celui d'obtenir la contraction induite au travers de la peau des muscles inducteurs de la grenouille. L'expérience ne manque jamais de réussir, soit que la contraction inductrice soit excitée par le courant électrique, ou avec un excitant quelconque appliqué sur les plexus lombaires de la grenouille.

Après avoir ainsi exposé une longue série de faits relatifs aux circonstances qui arrivent à produire, à modifier, à détruire le phénomène de la contraction induite, on pourrait croire qu'à l'aide de tous ces faits il serait possible d'arriver à la théorie physique du phénomène. Malheureusement j'en doute beaucoup, et, dans cette incertitude, je prie de nouveau le lecteur de me suivre dans la description détaillée que je serai obligé de faire des différentes hypothèses que l'on peut imaginer, afin d'interpréter le phénomène de la contraction induite.

1°. Il suffit d'avoir vu une fois la contraction induite déterminée en réveillant les contractions inductrices avec un excitant mécanique quelconque, pour ne plus avoir à douter, en aucune manière, que le courant électrique employé pour stimuler la contraction se propage jusqu'au nerf de la grenouille galvanoscopique (1). Comment peut-on comprendre la contraction induite de deuxième, de troisième ordre? comment se rendre compte que la contraction induite manque, bien que le courant soit appliqué, comme d'habitude, sur les plexus lombaires de la grenouille in-

(1) Par excès de précaution, j'ai plusieurs fois essayé d'obtenir la contraction induite, en excitant la contraction inductrice par le déchirement de la moelle épinière avec une lame de verre. La contraction induite a eu lieu, comme si la contraction inductrice eût été produite par le courant ou par un autre excitant quelconque.

ductrice, et seulement parce que, par la section des nerfs dans la cuisse, on a enlevé ou grandement diminué cette contraction? pourquoi la contraction induite manque-t-elle lorsqu'on applique le courant même du nerf au-dessous de la cuisse, raison pour laquelle il n'y a pas de contraction inductrice? pourquoi, lorsqu'on agit avec le courant sur les plexus lombaires d'une grenouille déjà affaiblie au point de ne plus avoir de contractions, excepté au commencement du courant direct et à la fin du courant inverse, pourquoi, dans ces cas seulement, la contraction induite a-t-elle lieu? Il est inutile de continuer à énumérer les objections que l'on peut faire à l'interprétation de la contraction induite, en ayant recours à une diffusion du courant qui excite les contractions inductrices, diffusion qui ne peut physiquement se concevoir en aucune manière.

2°. On pourrait soupçonner que la contraction induite fût la conséquence d'un excitant mécanique, c'est-à-dire de la secousse des muscles inducteurs qui se contractent, et agitent ainsi le nerf de la grenouille galvanoscopique.

J'ai essayé bien des fois, en me servant de grenouilles galvanoscopiques très-délicates, de produire des mouvements de toutes les manières possibles dans les masses musculaires des cuisses, et jamais je n'ai pu voir la grenouille galvanoscopique se contracter. Si la cause du phénomène en question était cette secousse, comment expliquer la cessation de la contraction induite en interposant une très-mince feuille d'or ou de mica entre le nerf et le muscle? J'ai essayé plusieurs fois d'appliquer le nerf de la grenouille galvanoscopique sur des lames de métal, de verre, sur des membranes tendues, sur des cordes à boyau, tandis qu'elles étaient en vibration, et jamais il n'y a eu signe de contraction dans la grenouille galvanoscopique. Le mouvement quelconque du muscle en contraction n'est donc pas la cause de la contraction induite.

3°. Il arrive quelquefois, mais bien rarement, qu'on ob-

fient la contraction dans la grenouille galvanoscopique lorsqu'on étend son nerf sur la cuisse d'une autre grenouille, et cela aussi lorsque toutes les deux sont parfaitement isolées. Il est cependant certain que, toutes les fois que cela arrive, on ne manque pas d'en découvrir la cause. Elle consiste en ce que tantôt la partie interne du muscle est à découvert dans quelque point, tantôt parce qu'il reste attaché à la grenouille galvanoscopique, quelque petite portion du muscle qui se trouve à contact du nerf, lorsque celui-ci est étendu sur la cuisse. Il m'a semblé aussi que ces contractions arrivaient quelquefois lorsqu'avec deux points du nerf de la grenouille galvanoscopique on touchait les extrémités tendineuses et la surface des muscles de la cuisse.

Disons d'abord que la contraction induite s'obtient constamment dans tous les cas dans lesquels, par les soins qu'on y a apportés, on ne vérifie pas les circonstances susindiquées qui peuvent faire réveiller la contraction de la grenouillegalvanoscopique. Nous savons aussi que, si l'on coupe avec des ciseaux la surface musculaire des cuisses, et qu'on la rende complétement uniforme, la contraction induite subsiste après avoir appliqué le nerf de la grenouille galvanoscopique sur la nouvelle surface interne du muscle. Cette contraction induite subsiste encore à travers la peau de la grenouille, de même que lorsqu'on interpose des couches de liquides isolants entre le nerf et le muscle; et nous avons vu que la propriété isolante de ces couches était telle, qu'elle ne permettait pas la circulation du courant propre et du musculaire. Comment, d'après cela, peut-on supposer que la contraction induite soit produite par les circonstances susindiquées, même en admettant qu'elles soient rendues plus actives, ou qu'elles se réveillent par la contraction musculaire? Ces circonstances se réduisent à un phénomène de courant musculaire ou de courant propre, qui devrait parcourir le nerf de la grenouille galvanoscopique, même lorsque le nerf de la grenouille galvanoscopique est enveloppé

d'une couche de substance isolante, ce que nous avons vu ne pouvoir avoir lieu.

4°. La première idée conçue dans le but d'interpréter la contraction induite a été celle d'un développement d'électricité qui accompagnerait la contraction musculaire. Il y a développement de chaleur dans l'acte de la contraction : selon l'observation importante de M. Quatrefages, qu'on aurait le plus grand intérêt à répéter de nouveau, afin d'en bien établir les circonstances, il y aurait aussi développement de lumière dans certains cas de contraction musculaire. De tout cela résulte un certain degré d'analogie pour conclure à la probabilité de la production d'électricité dans la contraction musculaire; d'un autre côté, le peu d'expériences que j'ai faites lorsque j'ai découvert la contraction induite pouvaient être interprétées parfaitement dans cette hypothèse. Un corps non conducteur, comme une plaque de mica ou un papier verni, empêchait, par leur interposition, la contraction par influence, et il ne pouvait en être autrement. Le même effet avait lieu aussi lorsqu'une lame d'or, conduisant parfaitement l'électricité que l'on supposait produite dans la contraction, n'en laissait pas arriver au nerf.

Malgré ces premiers essais, qui promettaient de donner une explication très-simple de la contraction induite et conduisaient en même temps à démontrer un phénomène important dans la contraction musculaire, aujourd'hui nous sommes forcé d'abandonner complétement cette idée parce qu'elle est démentie par l'expérience.

Au commencement de ce Mémoire, j'ai rapporté aussi longuement que possible les nombreuses expériences tentées afin de rechercher s'il y avait augmentation dans l'intensité du courant musculaire ou du courant propre, au moment de la contraction. Tous mes efforts ont été inutiles, et j'ai dû conclure que l'expérience ne prouvait pas l'augmentation des signes du courant musculaire ou du courant propre *au moment de la* contraction musculaire.

On pourrait croire que la cause de la contraction induite fût un développement d'électricité indépendant du courant musculaire et du courant propre. Mais comment le supposer lorsqu'on voit que la contraction induite se propage au travers de certaines couches non conductrices, comme serait la térébenthine, l'huile, etc., tandis que cela n'a pas lieu si l'on se sert d'une lame de mica extrêmement mince? On aurait pu douter que l'électricité développée dans la contraction musculaire eût agi par influence. Dans cette hypothèse on comprendrait pourquoi la térébenthine n'arrête pas la contraction par influence; mais, en attendant, il reste doublement incompréhensible pourquoi avec la lame de mica extrêmement mince cela a lieu. J'ai essayé, en effet, de couvrir une grenouille galvanoscopique posée sur une feuille de verre, avec une lame de mica : la décharge électrique d'une bouteille à une certaine distance de la grenouille y excite les contractions. Dans ce moment, je ne m'occuperai pas à analyser ce fait : il suffit maintenant que nous ayons la preuve qu'il devrait y avoir contraction induite à travers la lame de mica, si la cause du phénomène était une décharge électrique ou l'influence de celle-ci. J'ajouterai finalement que j'ai essayé bien des fois, et toujours inutilement, de réveiller les contractions dans la grenouille, en tenant le nerf de la grenouille galvanoscopique à proximité et presque à contact d'un conducteur métallique parcouru par le courant électrique. Pour me placer dans les circonstances favorables, afin que le circuit induit puisse être complet dans la grenouille, je la prépare de manière qu'un long filament nerveux, c'est-à-dire un des plexus lombaires et les diramations dans la cuisse soient à découvert. La grenouille est intacte dans le reste, et les deux jambes sont en contact entre elles. Je soutiens la grenouille avec des cordons de soie, de manière qu'elle soit horizontale et que son filament nerveux soit en contact *et parallèle au conducteur* voltaïque, qui est ver-

nissé. Quand toutes les précautions ont été prises afin de bien isoler la grenouille, on ne voit jamais de contraction ni au moment de l'ouverture, ni à celui où se ferme le circuit de la pile. On voit que, par cette disposition, le circuit induit pourrait être complet dans la grenouille. Je me suis servi d'une pile de Bunsen de 10 éléments sans aucun résultat.

Il n'y a, après cela, aucune preuve expérimentale de l'explication du phénomène de la contraction induite, en admettant un développement d'électricité au moment de la contraction musculaire.

Nous ignorons encore la cause de la contraction musculaire, et nous ne connaissons de ce phénomène autre chose si ce n'est qu'il se développe en agissant même à de grandes distances du muscle sur le nerf qui s'y ramifie ; que cette action, pour se propager, exige l'intégrité du filament nerveux du point sur lequel on a agi jusqu'au muscle ; que cette propagation se fait avec une vitesse que nous ne pouvons juger moindre que celle avec laquelle la lumière, le calorique, l'électricité se propagent dans les différents milieux; que ce qui modifie, augmente ou détruit l'ensemble des phénomènes physico-chimiques de la nutrition du muscle, opère également sur sa contractilité provoquée par une action quelconque sur les nerfs; finalement, que dans le phénomène de la contraction d'un muscle on peut admettre que la cause quelconque de ce phénomène agit avec la loi physique de l'élasticité.

Le phénomène de la contraction induite serait un premier fait d'induction de cette force quelconque qui circule dans les nerfs et qui développe la contraction musculaire.

Admettant comme bien démontré qu'on ne peut donner du phénomène de la contraction induite une explication satisfaisante en ayant recours à l'élasticité, ou à d'autres causes connues, ainsi qu'il me semble l'avoir prouvé avec toute *l'évidence possible*, il me semble qu'on ne peut pas, s'agis-

sant d'un fait élémentaire, l'interpréter d'une manière différente de celle que nous avons faite. La contraction induite n'est qu'un phénomène nouveau de la force nerveuse, phénomène dont nous avons donné dans ce Mémoire les lois principales. Il me paraitrait cependant plus juste d'appeler à l'avenir *induction musculaire* celle que j'ai nommée jusqu'ici *contraction induite*.

Je terminerai ce Mémoire par quelques applications du phénomène de l'induction musculaire à la physiologie.

D'après l'expérience décrite plus haut, *fig.* 14, il est prouvé que l'induction musculaire se propage dans un nerf au même moment, tant vers ses extrémités dans les muscles que vers son centre.

Si l'induction musculaire s'exerce non-seulement sur le nerf en contact du muscle, mais aussi à travers quelques corps interposés, il est naturel d'admettre que, lorsqu'une masse musculaire quelconque entre en contraction par l'irritation portée sur un de ses nerfs, de même le phénomène de l'induction a lieu dans tous les autres filaments nerveux répandus dans cette masse. Et si nous voulons de même céder pour un moment aux analogies qui existent entre le courant électrique et la force nerveuse, nous pourrions penser que cette induction a lieu sur le même nerf excité, qui est la cause de la contraction. Ne pourrait-on peut-être pas, d'après cela, avoir une explication physique d'un fait physiologique bien établi, que, dans certaines limites, l'activité des muscles augmente à mesure que, chez eux, la contraction est excitée? Il me semble aussi qu'un grand nombre de ces mouvements qui ont lieu chez nous et chez les animaux, indépendamment de la volonté, mais cependant à la suite d'autres phénomènes occasionnés par la volonté, peuvent être considérés comme phénomènes de l'induction musculaire. Je laisse aux physiologistes à continuer ces études qui me paraissent dignes de tout leur interêt, et je terminerai en citant une expérience qui me paraît prouver

une action de ce genre : après avoir préparé une grenouille à la manière ordinaire, je fais la section d'un des nerfs qui constituent un de ses plexus lombaires, et je le coupe précisément à son lieu de sortie de la colonne vertébrale. Après avoir étendu la grenouille sur la térébenthine, je retire d'un côté le nerf coupé, et je l'irrite par le courant ou avec les alcalis. De cette manière, de très-fortes contractions se développent dans la cuisse, et, en même temps, si la grenouille est très-vivace, on obtient des contorsions distinctes, bien que de peu de durée, à la région du dos, de même que des mouvements dans ses membres supérieurs.

EXPÉRIENCES CONCERNANT LA THÉORIE DES ENGRAIS;

Par M. F. KUHLMANN.

DEUXIÈME MÉMOIRE.—Résultats de 1844 (1).

Dans un premier Mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie en novembre 1843, j'ai eu pour but de mettre en évidence l'efficacité de l'emploi, pour la fertilisation des terres, des sels dont l'acide ou la base contient de l'azote, et de combattre quelques assertions contraires qui avaient été produites. Une longue expérience de l'emploi de ces sels m'avait fait comprendre que la question de leur influence sur la végétation n'était pas seulement une question scientifique, mais que l'abaissement successif du prix de ces produits dans le commerce en avait fait une question industrielle qui acquerra, tous les jours, plus d'importance.

J'ai établi, par les faits les plus évidents, que les matières

(1) Le premier Mémoire a été inséré en entier dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XVII, page 1118.

salines azotées activent la végétation avec une énergie qui est proportionnelle à la quantité d'azote qu'elles renferment, qu'elles partagent cette propriété avec toute matière azotée de nature organique, et que ces aliments, essentiellement profitables, déterminent une assimilation plus prompte par les plantes de tous les autres principes constitutifs; enfin, j'ai cherché à établir comment les sels ammoniacaux peuvent intervenir comme moyen de transport dans les plantes de certaines matières insolubles ou peu solubles dans l'eau, et comment aussi leur influence peut s'exercer pour transformer les chlorures de potassium et de sodium en sels à acides organiques, susceptibles de donner, par incinération, des carbonates de potasse ou de soude.

Les résultats de mes expériences de 1843 ne pouvaient laisser de doute sur la valeur des conclusions que j'ai cru pouvoir en tirer; cependant, comme il s'agit, dans cette question, d'établir l'utilité pratique d'agents dont l'emploi dans l'agriculture est encore à l'état d'essai, j'ai cru devoir répéter, en 1844, une partie de ces mêmes expériences, et j'y ai joint un grand nombre d'autres essais, pour arriver à répondre aux questions suivantes, qui concernent divers points de la théorie des engrais, et dont la solution m'a paru intéresser vivement l'industrie agricole.

1°. La quantité d'azote d'un engrais, indépendamment des matières minérales, décide-t-elle toujours du degré d'activité que cet engrais doit produire sur la végétation? Quelles sont les circonstances où cette proportionnalité n'existe plus?

2°. Les nitrates employés comme engrais doivent-ils une partie de leur action à la base, ou doit-on considérer leur action comme déterminée, sinon exclusivement, du moins, pour la plus grande partie, par l'azote de l'acide nitrique?

3°. L'intervention des phosphates dans la végétation ne pouvant être contestée, puisque ces sels existent toujours, *et souvent en grande quantité*, dans les cendres, faut-il en

conclure que ces sels peuvent être considérés, pris isolément, comme des agents actifs dans la fertilisation des terres, ou leur influence est-elle subordonnée à l'existence des produits azotés?

4°. Dans les engrais organiques habituels, il existe des matières non azotées. Ces matières prennent-elles une part importante dans la fertilisation; ou, en d'autres termes, existe-t-il des engrais formés de matières organiques non azotées, qui soient susceptibles de quelque énergie d'action? Ainsi, l'huile qui fait partie des tourteaux contribue-t-elle à donner à cet engrais ses propriétés actives?

5°. L'influence efficace de l'emploi des sels ammoniacaux et des nitrates s'exerce-t-elle encore après une première récolte? Quelle est la limite de la durée de l'action de ces sels?

Il est facile de comprendre, au seul énoncé de ces questions, que ce ne saurait être dans les résultats d'expériences d'une seule année, qu'on en trouvera la solution complète; que cette solution ne peut être acquise que par une série d'essais se succédant d'année en année, et dirigés d'après un plan bien raisonné, pour les faire concourir tous à simplifier l'un des problèmes les plus compliqués de la physiologie végétale.

Le travail que je viens livrer aujourd'hui à l'appréciation des savants et des agronomes n'est donc qu'un échelon de plus, destiné à atteindre le but que je me suis proposé, en consacrant à des expériences agronomiques les prairies qui entourent mes usines de Loos. J'ai consigné, dans le tableau qui suit, les résultats des essais faits en 1844, en mettant en regard le produit en foin et en regain. Les essais ont eu lieu, comme en 1843, sur un pré, dans des conditions égales de fertilité et d'exposition; ce champ d'expérimentation a été divisé en compartiments d'une contenance de 3 ares chacun, et séparés par des rigoles; des compartiments sans

engrais ont été intercalés de distance en distance, afin de servir de points de comparaison.

Les matières servant aux essais ont été uniformément répandues sur la terre, le 20 avril 1844 : ces matières ont été dissoutes dans 1 000 litres d'eau lorsqu'elles consistaient en matières solubles; celles pulvérulentes insolubles ont été semées à la volée. Quant à l'huile, on l'a fait absorber par du sable chaud, et le sable, ainsi imprégné, a été semé. Tous les compartiments qui avaient reçu des matières pulvérulentes, comme ceux restés sans engrais, ont été arrosés avec 1 000 litres d'eau, afin de placer, autant que possible, tous les compartiments dans les mêmes conditions d'humidité. Le temps, pendant la végétation qui a donné le foin, était généralement sec. Après la récolte qui a eu lieu fin juin, le temps a été pluvieux jusqu'au 20 septembre, époque de la récolte du regain. Après avoir amené ces récoltes dans un état de dessiccation uniforme et aussi complet qu'on pouvait le faire à l'air libre et sous l'influence du soleil, leurs poids ont été déterminés avec le plus grand soin.

Les résultats de ces divers essais ont été consignés sur le tableau qui suit :

N°s.	NATURE DE L'ENGRAIS EMPLOYÉ.	QUANTIT. par hectare.	RÉCOLTE OBTENUE			EXCÉDANTS dus à l'engrais			AZOTE pour 100 d'engrais.	EXCÉDANT de récolte fourni par 100 d'azote contenu dans l'engrais.
			en foin.	en regain.	Total.	en foin.	en regain.	Total.		
1	Aucun engrais (*)...........................	"	2427 k	1393 k	3820 k	"	"	"	"	"
2	Eau ammoniacale des usines à gaz, 16666 litres à 3 degrés saturée par le liquide d'acidification d'os, et contenant en sel ammoniac.........	333 k	6533	3373	9906	4106 k	1980 k	6086 k	26,43	6916
3	Sulfate d'ammoniaque (**)....................	250	3947	1617	5564	1520	224	1744	20,30	3436
4	Nitrate de soude (**)........................	250	3867	1823	5690	1440	430	1870	15,74	4752
5	Nitrate de chaux sec (**).....................	250	3367	2030	5397	940	637	1577	17,00	3710
6	Chlorure de calcium..........................	250	2417	1413	3830	"	"	"	"	"
7	Phosphate de soude cristallisé................	300	2693	1633	4326	266	240	506	"	"
8	Os incinérés.................................	800	2353	1300	3653	"	"	"	"	"
9	Gélatine d'os (***)..........................	500	4180	2203	6383	1753	810	2563	16,51	3104
10	Guano du Pérou...............................	600	4090	2270	6360	1663	877	2540	4,98	8500
11	Guano du Pérou...............................	300	3437	1966	5403	1010	573	1583	4,98	10595
12	Tourteaux de lin.............................	800	2647	1773	4420	220	380	600	5,20	1442
13	Huile de colza...............................	600	2393	1000	3393	"	"	"	"	"
14	Huile de colza...............................	300	2687	1356	4043	"	"	"	"	"
15	Fécule.......................................	800	2267	1586	3853	"	"	"	"	"
16	Glucose (sirop massé)........................	800	2333	1114	3447	"	"	"	"	"

(*) Poids moyen des récoltes des compartiments sans engrais.
(**) Représentant 95 pour 100 de sel pur et sec.

Si nous examinons les résultats obtenus en vue de la solution des questions posées en tête de ce travail, nous arrivons aux opinions suivantes :

Première question.

L'activité imprimée à la végétation par les produits azotés est proportionnelle à la quantité d'azote que ces produits renferment. Cette conclusion peut être admise d'une manière absolue, lorsqu'il s'agit de matières azotées qui ne renferment pas de matières minérales, et que, d'ailleurs, les aliments minéraux nécessaires aux plantes sont suffisamment abondants dans le sol; mais, dès que ces matières azotées sont associées à des bases fixes, il convient d'en tenir compte, et certes, nous trouvons une démonstration de cette convenance, dans ce fait, qu'à poids égaux le nitrate de soude a fourni un excédant de récolte presque aussi considérable que le sulfate d'ammoniaque, et pourtant il ne renferme que 16,57 pour 100 d'azote, tandis que le sulfate d'ammoniaque en contient 21,37 pour 100.

Il est possible d'attribuer cette différence d'action à une décomposition trop rapide du sel ammoniacal en présence de la craie qui fait partie de la terre végétale, et, par conséquent, à la perte d'une certaine quantité de carbonate d'ammoniaque enlevée par l'air; mais d'autres résultats nous font incliner vers l'opinion que l'influence de la soude a été assez puissante pour justifier suffisamment les résultats observés.

Des conditions d'humidité et de chaleur différentes doivent faire varier considérablemeut les résultats produits par les engrais azotés, abstraction faite des matières minérales qu'ils peuvent renfermer. Pour bien observer la proportionnalité de leur action, il convient de comparer les sels ammoniacaux entre eux, et c'est ce que nous avons fait en 1843, et alors nous avons vu que le chlorhydrate d'ammo-

niaque et le sulfate d'ammoniaque donnent, dans les mêmes conditions, des récoltes dont le poids est en rapport avec la quantité d'azote que contiennent les deux sels. Il est à remarquer que les essais ont eu lieu sur des surfaces de terrain identiques, et devant contenir la même quantité de matières salines fixes.

La matière organique azotée peut être d'une décomposition trop lente, et dès lors son action n'est pas immédiate; cela a lieu pour certaines matières, telles que pour le cuir tanné; mais le plus souvent l'inverse a lieu, et dans la confection des engrais artificiels, on doit chercher plutôt à ralentir cette décomposition qu'à la précipiter.

Il est à remarquer, enfin, que le poids des récoltes ne croît pas toujours dans la même proportion que les quantités d'engrais : ainsi 300 kilogrammes de guano ont donné en foin et en regain un excédant de 1 583 kilogrammes, tandis que le double de guano n'a donné qu'un excédant de 2 540 kilogrammes; les récoltes de 1845 démontreront s'il faut croire que, dans cette circonstance, l'engrais n'a pas été entièrement épuisé. Déjà nous avons constaté que les excédants de récolte n'ont pas augmenté dans une proportion plus forte pour le regain que pour les foins. Il est donc difficile d'admettre que, passé une certaine limite, les récoltes restent proportionnelles à la quantité d'azote; il faut tenir compte de la volatilisation ou de l'entraînement par les eaux pluviales des parties d'engrais qui ne sont pas immédiatement mises à profit par la végétation.

Il est convenable, du reste, de ne pas donner à la végétation une excitation trop grande par l'abus des engrais : ainsi, dans l'un des essais consignés au tableau, le n° 1, où la végétation a été extrêmement vigoureuse, l'herbe était trop serrée, sa croissance a été précipitée, les tiges sont restées molles, et, pour empêcher l'herbe de verser et de pourrir sur pied, il a été nécessaire de faucher avant que

le foin fût arrivé à sa maturité. Les inconvénients signalés se sont même reproduits pour le regain.

Seconde question.

Le nitrate de soude paraît devoir la plus grande partie de son action, comme engrais, à l'azote contenu dans son acide. Les résultats consignés au tableau qui précède constatent que, lorsque l'acide nitrique est saturé par la chaux, son action sur la végétation est encore fort énergique, quoiqu'un peu plus faible.

Nous avons déjà eu occasion de remarquer qu'il est difficile de ne pas reconnaître que le nitrate de soude contribue, en partie, à stimuler la végétation par sa base, qui sature les acides organiques au moment de la décomposition de l'acide nitrique. Cet acide, sous l'influence désoxygénante de la fermentation putride, passe sans doute à l'état d'ammoniaque, avant d'être assimilé par les plantes. Si aucun effet sur la végétation de la part de la soude n'a pu être remarqué dans mes expériences de 1843, en faisant emploi du sulfate de soude comme engrais, c'est que ce sulfate présente peut-être trop de stabilité. D'un autre côté, la chaux du nitrate de chaux n'est sans doute pas sans action; mais si l'on doit s'en rapporter aux résultats obtenus, la chaux combinée avec l'acide nitrique n'exerce pas une action aussi puissante que la soude, bien que les sels de chaux existent en plus grande quantité dans la séve des plantes que les sels à base de soude; les sels de chaux se trouvent généralement en assez grande abondance dans la terre végétale.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons conclure de tous les essais qui ont eu lieu, que les bases des nitrates contribuent à la fertilisation des terres pour une part beaucoup moindre que l'acide nitrique, alors surtout qu'il s'agit d'une action immédiate et facilement constatable.

Troisième question.

Si l'on envisage la question des engrais au point de vue de la végétation dans son état normal; si l'on tient compte de cette circonstance, que l'analyse des cendres a fait constater l'existence de certains sels de nature inorganique, et notamment des phosphates, dans la plupart des végétaux, l'on arrive facilement à conclure que l'atmosphère, qui est le réceptacle de toutes les émanations ammoniacales qui se produisent, doit fournir continuellement à la végétation les éléments azotés qui lui sont nécessaires, et que la question qui doit plus particulièrement préoccuper les agronomes, c'est de réparer les pertes de matières salines minérales, et notamment de phosphates, de silicates, etc., que fait tous les ans la terre, par l'enlèvement des récoltes.

Cette opinion ne peut trouver que bien peu de contradicteurs, du moment où la question est bien posée; mais en même temps tous les chimistes seront d'accord pour reconnaître que le stimulant le plus puissant de la végétation consiste dans les matières azotées, lorsque, du reste, les aliments salins préexistent dans la terre en quantité suffisante, ce qui a lieu très-fréquemment. Tous nos essais conduisent à penser que, lorsque l'on fait de l'engrais une question industrielle, lorsque le problème à résoudre consiste, non pas à maintenir l'équilibre pour permettre aux divers végétaux de se produire indéfiniment sur le même terrain, mais à développer une végétation exceptionnelle, une végétation en quelque sorte forcée, on ne saurait y arriver que par les engrais azotés, alors surtout que, par le système des assolements, les mêmes plantes ne reparaissent qu'à quelques années d'intervalle. Sans doute ces engrais, s'ils ne sont pas accompagnés des principes salins qui doivent faire partie constituante des plantes, finiront par rendre certains terrains inhabiles à produire de certaines productions végétales; mais, en envisageant la question à ce

point de vue, je pense qu'à supposer que l'épuisement d'un terrain des matières minérales nécessaires à la végétation et à la fructification puisse se produire dans un laps de temps plus ou moins éloigné, il doit se produire un premier besoin chez le cultivateur : celui de faire rendre à la terre tout ce qu'elle peut rendre. C'est là un intérêt immédiat; l'autre question concerne un intérêt d'avenir également respectable au point de vue social, mais ce ne saurait être le point de vue sous lequel le cultivateur, qui habituellement n'est que locataire, doit envisager l'utilité de l'engrais. Nul doute que l'engrais le plus convenable pour l'intérêt du moment et l'intérêt de l'avenir est celui qui, en donnant à la végétation une activité anormale, rend à la terre les matières minérales que les récoltes doivent lui enlever; mais il n'en est pas moins constant pour moi que l'engrais dont l'activité est la plus immédiate est l'engrais azoté, l'engrais ammoniacal ou nitreux, qui, ainsi que je l'ai exposé dans un précédent travail, sert non-seulement par l'azote que s'assimile la plante, mais aussi par les principes minéraux dont il détermine une absorption plus abondante, en donnant de l'activité à la végétation et peut-être aussi en facilitant la dissolution de certains sels insolubles que les végétaux s'approprient.

En vain chercherait-on par l'emploi des matières minérales, sans azote, à déterminer une activité de végétation comparable à celle que, pendant un certain laps de temps et jusqu'à épuisement des matières minérales assimilables, les engrais azotés peuvent produire.

La question des engrais me paraît devoir être posée en ces termes; et à l'appui de mon opinion je n'ai qu'à établir le parallèle entre le degré d'activité imprimé à la végétation dans les essais faits à Loos, en 1844, au moyen des sels azotés (nitrates et sels ammoniacaux), et les résultats obtenus par l'emploi des phosphates. A peine si ces derniers produits ont-ils donné des résultats appréciables par

une seule année de récolte. Le phosphate de chaux des os n'a donné aucun excédant. Le phosphate de soude n'a donné qu'un excédant insignifiant qui pourrait même être attribué à des circonctances accidentelles; car les différences ne sont pas beaucoup plus grandes que celles observées en comparant entre eux les produits des compartiments qui n'ont pas reçu d'engrais. Il n'y aurait pas là un résultat assez marqué pour prouver qu'il y a eu, de la part du phosphate de soude pris isolément, une intervention active.

Au moment où nous publions ce second compte rendu de nos expériences agronomiques, nous pouvons déjà annoncer que les résultats de nos essais compris dans le programme de 1845 démontrent que si l'influence des phosphates et des substances salines en général, qui entrent dans la composition des cendres des végétaux, est lente et difficile à constater par les résultats d'une seule récolte, cette influence n'en est pas moins constante. Elle diffère de celle des produits azotés, en ce qu'elle se répartit sur un plus grand nombre d'années, et que les circonstances atmosphériques la dominent davantage.

Quatrième question.

Aucune des matières organiques non azotées, employées dans mes essais, n'a donné d'augmentation dans mes récoltes. Cela tient-il à ce que leur décomposition est plus lente, ou à ce qu'elles sont inhabiles à activer la végétation ? C'est là une question dont mes essais ne peuvent pas encore compléter la solution; mais dès aujourd'hui ils font connaître que cette action est bien limitée.

Dans tous les cas, cette influence ne saurait être niée d'une manière absolue : les matières organiques non azotées par leur décomposition donnent de l'acide carbonique et du terreau, et si leur action n'est pas comparable à celle des produits azotés, on ne saurait contester leur intervention efficace dans de certaines limites par les gaz résul-

tant de leur décomposition et par le résidu charbonneux qu'elles laissent à la terre. Ce résidu a au moins l'avantage de rendre la terre plus meuble, de lui permettre d'absorber plus facilement la chaleur par la couleur sombre qu'elle lui communique et de lui faire retenir longtemps les principes azotés volatilisables, soit par le charbon absorbant qui se forme, soit par l'acide ulmique qui sature l'ammoniaque.

Mais, à côté de ces avantages, la décomposition de matières organiques non azotées ne peut-elle pas, si ces matières sont en trop grande quantité, produire une influence pernicieuse? En l'absence de l'azote, la décomposition de ces matières donne des produits acides sous l'influence desquels la végétation ne saurait que languir : c'est là sans doute le motif qui fait que la tourbe ne produit d'utiles résultats qu'autant qu'elle a été au préalable mélangée avec de la chaux. Dans les conditions habituelles de l'emploi des fumiers d'étable, les acides développés par les matières organiques non azotées sont saturés par l'ammoniaque que donnent les matières azotées.

Nous avons vu que le sucre de fécule, non-seulement n'a pas donné d'excédant de récolte, mais qu'il a même donné des résultats négatifs. Nous pourrions attribuer la différence à l'action de l'acide développé par la fermentatiou acéteuse; mais cette différence est trop faible pour que nous insistions sur ce point, elle peut provenir de quelque circonstance inaperçue.

Quoi qu'il en soit de cette question, il est dès aujourd'hui suffisamment constaté que le sucre, pris isolément, ne saurait constituer un engrais; et cependant, à une époque où les mélasses de sucre de betterave ne trouvaient pas encore dans les distilleries un débouché suffisant, à une époque où le prix de ces mélasses s'était abaissé au-dessous de 5 francs les 100 kilogrammes, beaucoup de cultivateurs s'en sont *servis pour fumer* leurs terres. Cette pratique peut

paraître complétement condamnée par le résultat de nos essais; toutefois il ne faut pas perdre de vue la composition complexe de la mélasse de betterave : il s'y trouve en outre de la matière sucrée, beaucoup de substances salines, et notamment des nitrates et des sels ammoniacaux.

L'huile ne semble pas agir plus efficacement que les autres matières non azotées; sa lente décomposition s'oppose d'ailleurs à une action immédiate et énergique.

Le tourteau lui-même n'agit pas très-promptement, parce que l'huile qui l'imprègne retarde la décomposition des autres matières qui en font partie. Cela explique pourquoi beaucoup de cultivateurs de la Flandre ont adopté la pratique de faire altérer leurs tourteaux par une fermentation avant de les répandre sur les terres; ils les délayent habituellement dans la citerne aux engrais liquides.

Les tourteaux paraissent donc tirer leur action fertilisante presque exclusivement de la matière azotée qu'ils renferment; et l'on ne saurait se refuser à penser que cet engrais a généralement un prix exagéré en comparant ce prix à celui de tous les autres produits azotés. D'après les analyses de MM. Payen et Boussingault, 100 parties de tourteau de colza desséché contiennent 5,50 d'azote et 4,92 de ce corps dans l'état d'humidité ordinaire. En tenant compte seulement de l'azote renfermé dans les engrais, 8 parties de tourteau produiraient sur les terres l'action fertilisante de 100 parties de fumier de ferme ordinaire. D'après cette base d'appréciation, la valeur du tourteau comme engrais ne devrait pas être plus de onze à douze fois plus considérable que celle du fumier de ferme; or, en Flandre, où l'on fait un si grand usage de tourteau, une voiture de fumier du poids de 2000 kilogrammes vaut 9 à 10 francs, et la valeur de 100 kilogrammes de tourteau s'élève souvent à 18 et même à 20 francs, c'est-à-dire à quarante fois la valeur du fumier de ferme. Ajoutons cependant que, dans l'état actuel de nos connaissances quant à la théorie des engrais,

le rapport qui existe entre les quantités d'azote ne peut pas, d'une manière absolue, indiquer la valeur relative des engrais. Ainsi, dans la comparaison qui précède, indépendamment de l'action qu'on peut attribuer aux matières organiques non azotées, action qui peut se déduire tout au moins de la formation d'acides et d'une matière charbonneuse destinés à fixer l'ammoniaque, il faut encore tenir compte des substances salines diverses contenues dans le fumier de ferme en plus grande quantité que dans le tourteau qui doit le remplacer.

Dans l'arrondissement de Lille, le cultivateur fait une différence entre les tourteaux de la ville et les tourteaux de la campagne; il donne la préférence à ces derniers, parce que, fabriqués avec les presses peu énergiques, dont sont munis les moulins à vent, ils retiennent plus d'huile que les tourteaux fabriqués dans les usines mues par des machines à vapeur. Cette préférence, justifiée sans doute lorsque le tourteau est destiné à la nourriture des bestiaux, cesse de l'être lorsque le tourteau doit servir d'engrais pour les terres; dans ce dernier cas, l'avantage est incontestablement du côté des tourteaux dont l'huile a été complétement exprimée, et dans lesquels les matières azotées sont proportionnellement plus abondantes.

Des expériences directes m'ont fait constater dans des tourteaux bien pressés l'existence de 15 à 17 pour 100 d'huile, qu'un lavage à l'éther enlève facilement. Si cette huile pouvait être extraite au profit de quelque industrie, à l'état de savon par exemple, la valeur du résidu, dont la quantité serait diminuée de tout le poids de l'huile, ne serait pas amoindrie quant à son action fertilisante pour les terres. Quelques expériences tentées dans le but de saponifier l'huile des tourteaux m'ont fait constater un inconvénient très-grave de cette opération : la décomposition des matières azotées et leur transformation en ammoniaque, sous l'influence d'une température même très-peu élevée.

Je ne fais donc ici, quant à l'extraction de l'huile des tourteaux, qu'énoncer un problème industriel, en abandonnant sa solution à des recherches ultérieures.

Je ne terminerai pas ce qui concerne l'influence des matières organiques non azotées sur la fertilisation des terres, sans aborder la question de la formation de l'ammoniaque pendant la fermentation putride de ces matières par la fixation de l'azote de l'air et de l'hydrogène de l'eau, formation sur laquelle l'on a cherché à faire reposer une grande partie de l'efficacité d'engrais artificiels préparés avec des matières ligneuses peu azotées. La production de l'ammoniaque dans les circonstances indiquées est considérée comme un fait incontestable par beaucoup de chimistes. Les recherches de M. Hermann sur la fixation de l'azote atmosphérique pendant la pourriture du ligneux viennent appuyer cette opinion: il est à désirer cependant que des expériences nouvelles et bien décisives soient tentées. L'influence désoxygénante de la fermentation peut bien placer l'air dissous dans l'eau dont les matières en fermentation sont imprégnées, dans des conditions favorables à la combinaison de l'azote, au moment où il s'isole avec l'hydrogène de l'eau elle-même ou avec l'hydrogène provenant des matières organiques en décomposition; nous voyons tous les jours l'azote de l'air fixé à l'état d'ammoniaque là où intervient une décomposition lente de l'eau: c'est ce qui a lieu notamment dans la formation de la rouille. Nous connaissons en outre la propriété des matières poreuses et du charbon en particulier, de condenser les gaz, et par conséquent de faciliter leur action réciproque et leur combinaison: cependant un fait aussi capital que la formation de l'ammoniaque dans les matières organiques non azotées pendant leur fermentation me paraît devoir être appuyé par des résultats nombreux et décisifs, au lieu de reposer sur une observation isolée, sur des probabilités et des analogies; car cette formation deviendrait la base fondamentale

de toute fabrication d'engrais, et les circonstances qui la facilitent demanderaient à être étudiées avec le plus grand soin dans l'intérêt de notre agriculture, pour laquelle le problème de la fixation de l'azote de l'air dans les engrais est le problème capital.

Cinquième question.

L'influence efficace de l'emploi des sels ammoniacaux et des nitrates s'exerce-t-elle encore après une première récolte? Quelle est la limite de la durée de l'action de ces sels?

La réponse à cette question se trouve consignée au tableau des essais faits en 1844 : 250 kilogrammes de nitrate de soude ont donné un excédant de récolte en foin de 1440 kilogrammes, et un excédant de regain de 430 kilogrammes; 250 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque ont donné un excédant en foin de 1529 kilogrammes et en regain de 224 kilogrammes.

Pour arriver à résoudre la question quant aux produits de la seconde année, j'ai fait récolter et faner séparément, en 1844, les herbes produites sans addition nouvelle d'engrais sur les surfaces qui avaient servi aux essais faits en 1843. L'expérience m'a démontré que, lorsqu'on emploie une quantité considérable de sel ammoniacal, l'influence de ce sel se fait sentir encore l'année suivante, mais d'une manière peu marquée. L'influence des dissolutions gélatineuses paraît être d'une durée généralement plus grande : un hectare des prés qui, au printemps de 1843, avait été fumé avec 21660 litres de dissolution gélatineuse contenant 2 ½ pour 100 de gélatine, après avoir donné, en 1843, un excédant de récolte de foin de 2480 kilogrammes, a encore donné, en 1844, un excédant de 540 kilogrammes.

L'urine de cheval, le nitrate de soude et les sels ammoniacaux n'ont plus donné, la seconde année, de résultats sensiblement différents de ceux obtenus des surfaces non fumées.

Ainsi, en ce qui concerne les sels azotés par leur acide ou par leur base, en les employant dans les proportions adoptées pour mes essais, c'est-à-dire 250 kilogrammes environ par hectare, leur influence sur la végétation ne dépasse pas sensiblement la durée d'une année, donnant lieu à deux récoltes d'herbes, récoltes qui sont, à la vérité, des plus épuisantes.

Considérations économiques.

Lorsqu'en présence de ces résultats on examine la question de l'utilité de l'application des sels ammoniacaux et des nitrates comme engrais dans les conditions actuelles de leur prix, on arrive aux données suivantes :

Le sulfate d'ammoniaque vaut encore dans le commerce le prix de 52 francs les 100 kilogrammes; or 250 kilogrammes de sel ayant coûté 130 francs ont donné lieu à un excédant de récolte de 1520 kilogrammes en foin et 224 kilogrammes en regain; et, en comptant le foin à 7 francs et le regain à 4 francs les 100 kilogrammes, on arrive à un produit de 115 francs 36 centimes, ce qui donne encore lieu à une perte de 14 francs 64 centimes. 250 kilogrammes de nitrate de soude, dont le prix est de 48 francs les 100 kilogrammes au cours actuel (depuis l'ordonnance de dégrèvement du 4 décembre 1844), ont donné un excédant de récolte de 1440 kilogrammes de foin et de 430 kilogrammes de regain; ce qui, aux prix établis ci-dessus, donnerait un produit de 118 francs, et par conséquent une perte de 2 francs.

Est-il besoin d'ajouter que ces rapports sont susceptibles de varier à l'infini en présence de la mobilité du prix des récoltes autant que de celle des matières salines susceptibles d'être employées comme engrais, et que les chiffres ci-dessus ne s'appliquent qu'à la situation actuelle, comme ceux que j'ai fait ressortir de mon travail de 1843 ne s'appliquaient qu'à la situation d'alors?

Il est cependant une conclusion importante à tirer de ces observations, c'est que nous sommes bien près de l'époque où le prix du sulfate d'ammoniaque aura permis l'emploi de ce sel dans l'agriculture même pour la production des récoltes les moins chères (1). Avec du sulfate d'ammoniaque à 46 francs les 100 kilogrammes, l'excédant de récolte en foin et en regain payerait le prix du sel.

Nul doute que, sous peu, les développements donnés à la fabrication du sulfate d'ammoniaque avec les urines putréfiées, ou avec les eaux de condensation et d'épuration du gaz, amèneront le prix de ce sel à ce taux, et alors sa consommation n'aura plus de limites. Jusqu'alors l'industrie agricole tirera le parti le plus utile des eaux ammoniacales des fabriques de gaz, après leur saturation par un acide, ou mieux leur décomposition par du plâtre, par le chlorure de calcium des fabriques de colle, par des couperoses impures, du chlorure de manganèse, etc. C'est ainsi que je fais préparer, depuis plusieurs années, des engrais excessivement actifs et économiques.

Quant au nitrate de soude, j'ai démontré que nous sommes déjà aujourd'hui bien près de la limite où les récoltes promettront de couvrir entièrement la dépense. Ce résultat est dû en grande partie à une mesure qui vient d'être prise par le Gouvernement, et que j'avais vivement sollicitée auprès de M. le Directeur général des douanes, dans l'intérêt de l'agriculture, en me fondant sur les résultats de mes expériences. J'avais proposé la suppression totale du droit, comme une mesure complétement efficace; mais on s'est borné à réduire ce droit à la moitié du droit primitif, en attribuant exclusivement cet avantage aux produits

(1) Tous mes essais ayant eu lieu dans un terrain argileux, les conclusions que j'ai cru pouvoir tirer des résultats obtenus ne s'appliquent d'une manière absolue qu'à cette nature de terrain. On comprendra facilement qu'un terrain crayeux peut donner lieu à une décomposition trop prompte du sel ammoniacal et à la volatilisation du carbonate d'ammoniaque.

transportés directement de la mer du Sud par navires français. Il y a dans cette mesure un double but : c'est une faveur accordée à notre pavillon et un encouragement à l'agriculture; mais les résultats en seront presque nuls jusqu'au moment où le droit aura été supprimé totalement, car alors ce ne seront plus 2 à 3 millions de kilogrammes de nitrate que transporteront nos navires, mais le double, le triple, si les extractions du Chili le permettent; alors seulement l'agriculture s'emparera de ce produit et lui ouvrira un débouché sans limites.

M. le Directeur général des douanes, appréciant toute la portée de ma demande, a bien voulu me faire espérer son appui auprès du Gouvernement pour obtenir que le nitrate de soude soit livré à l'agriculture en franchise de droit, s'il peut être au préalable mélangé avec une matière qui puisse en empêcher l'emploi dans l'industrie manufacturière. Cette matière me paraît toute trouvée dans le sel marin, qui a une valeur si minime dans nos entrepôts de douane. 10 parties de sel ajoutées à 100 parties de nitrate de soude rendraient ce nitrate impropre à la fabrication de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique : du premier, parce qu'il hâterait l'altération des chambres de plomb et des appareils en platine, et du second, parce que le sel ajouté, en se transformant en acide chlorhydrique dans la fabrication, outre qu'il altérerait la pureté de l'acide nitrique, déduirait une partie de cet acide assez grande pour que l'emploi du nitrate mélangé soit très-préjudiciable aux intérêts des fabricants. D'un autre côté, la séparation des deux sels par cristallisation, pour les utiliser séparément, aurait difficilement lieu, le bénéfice de l'opération se trouvant limité par le droit actuel du nitrate réduit à 7 francs 50 centimes les 100 kilogrammes, et cette opération présentant quelques difficultés dues au peu de différence dans la solubilité des deux sels.

Enfin, *rien* n'empêcherait, pour éviter la substitution

frauduleuse dans les transactions commerciales, d'ajouter en outre, au mélange du nitrate de soude et du sel marin, 1 ou 2 pour 100 de charbon pulvérisé ou de goudron. Comme il ne s'agit plus aujourd'hui pour le Gouvernement que d'une recette annuelle de 200000 francs environ, il faut espérer, dans l'intérêt du commerce maritime et de l'agriculture, que la suppression totale du droit sur le nitrate de soude sera prochainement consentie. Sur ma proposition, les Conseils généraux de l'agriculture et du commerce ont émis, dans leur dernière session, un vœu en faveur de la suppression totale des droits d'entrée sur le nitrate de soude.

De l'action délétère produite sur la végétation par les acides très-étendus, et l'urine étendue de beaucoup d'eau;

PAR M. H. BRACONNOT.

Nous avons été consulté par l'autorité sur l'établissement projeté d'une fabrique d'acides minéraux, et sur les inconvénients qui pouvaient en résulter pour les cultures voisines. Ne pouvant nous prononcer d'une manière affirmative à cet égard, nous résolûmes d'aller à Dieuze étudier l'influence des émanations de ces sortes de fabriques sur la végétation. Il nous fut facile de reconnaître que des petites quantités de vapeurs acides, disséminées dans le vague de l'air, pouvaient nuire aux arbres, même à une assez grande distance; tandis qu'en général les hommes et les animaux les plus rapprochés de ces établissements n'en paraissaient point sensiblement affectés. J'en tirai la conséquence toute simple, que les acides à très-faibles doses sont des poisons pour les plantes et ne le sont pas pour les animaux. Une semblable assertion avait besoin d'être appuyée par des expériences directes; avant de les entreprendre,

j'ai cru devoir consulter quelques auteurs qui traitent de l'action des acides sur les plantes. Je trouve dans de Candolle ce qui suit (1) : « L'acide sulfurique introduit par les » racines, étendu de trois fois son poids d'eau, a fait périr » des haricots en vingt-quatre heures, d'après M. Marcet; » Achard a vu des effets analogues en délayant cet acide » dans quatre fois son poids d'eau. »

On comprend qu'avec de pareilles doses d'acide, le résultat indiqué ne pouvait paraître douteux. A la vérité, un peu plus loin, de Candolle rapporte des faits qui prouvent que les vapeurs des acides sulfureux, chlorhydrique et nitreux en très-faibles quantités peuvent tuer les plantes, sans doute en agissant sur leurs organes foliacés ou pulmonaires; mais je désirais connaître l'effet des acides à petites doses et à l'état liquide, en les introduisant, par les racines ou par les tiges, dans les vaisseaux des plantes. Ayant consulté le Mémoire de M. Marçet, intitulé : *De l'action des poisons sur le règne végétal* (2), j'y ai trouvé un fait qui semble se rapprocher des expériences qui vont suivre.

Ce physicien introduisit une branche fleurie de rosier dans 30 grammes d'eau contenant 265 milligrammes d'acide oxalique. Le lendemain, les pétales extérieurs avaient pris une couleur plus foncée, puis ils se fanèrent, et le second jour la tige et les feuilles étaient sèches; elles n'avaient absorbé que $\frac{1}{10}$ d'acide. Un haricot trempant par sa racine dans une liqueur semblable a péri en vingt-quatre heures.

M. Marcet explique ces effets en admettant, d'après l'assertion de quelques toxicologistes, que l'acide oxalique est un poison narcotique qui tue vite les animaux, lors même qu'il leur est administré en petite quantité. J'avoue que j'ai conçu des doutes sur les propriétés sédatives attribuées à

(1) *Physiologie végétale*, page 1345.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XXIX, page 218.

cet acide très-étendu. D'ailleurs, les expériences que je vais exposer feront voir que d'autres acides plus faibles et en plus petite quantité, que l'on fait absorber aux plantes, les désorganisent d'une manière remarquable. A la vérité, certains poisons que l'on fait passer dans leurs vaisseaux les tuent sans les désorganiser; sous ce rapport, ils pourraient bien agir sur leurs organes médiatement ou par sympathie, à la manière des narcotiques; mais ce n'est point ainsi qu'agit l'acide oxalique.

Le 26 juin, j'ai placé un rameau herbacé de *Phytolacca decandra,* muni de feuilles, et terminé par un épi de fleurs non épanouies, dans un verre à vin de champagne, contenant 5 centigrammes d'acide tartrique dissous dans 30 grammes d'eau de pluie. Le lendemain, j'ai trouvé l'extrémité de ce rameau plongeant dans la liqueur, contracté et sensiblement ramolli. Cinq jours après, toute la plante était flasque et presque entièrement flétrie; tandis que, dans l'eau pure, un rameau semblable a conservé pendant longtemps sa fraîcheur.

Le 27 juin, j'ai répété la même expérience, en faisant tremper un rameau fleuri de rosier de Bengale dans 30 grammes d'eau de pluie, retenant en dissolution 5 centigrammes d'acide tartrique. Le 3 juillet, la partie inférieure de la tige, d'un beau vert qu'elle était, est devenue livide; ses feuilles avaient conservé leur couleur verte et leur consistance, mais elles se détachaient de la tige par le plus léger effort. La fleur était flétrie.

Le 27 juin, un rameau fleuri de rosier de Bengale a été plongé, par son extrémité coupée, dans 30 grammes d'eau de pluie retenant en dissolution 1 décigramme de bitartrate de potasse. Le 3 juillet, la tige avait conservé dans toute son étendue sa couleur verte primitive, ainsi que ses feuilles; mais celles-ci s'en détachaient par un léger attouchement.

Le 27 juin, j'ai mis un rameau fleuri de rosier de Bengale dans de l'eau acidulée avec un quarantième de son vo-

lume de vinaigre distillé. Le 30 juin, l'absorption de la liqueur acidulée s'était faite dans toute l'étendue de la tige, comme l'a démontré la couleur livide qu'elle a prise. Les feuilles étaient crispées et flétries, ainsi que la fleur.

Le 24 juillet, j'ai fait tremper, par les racines, un jeune haricot dans du vin étendu de cinq fois son volume d'eau. Il n'a pas paru souffrir pendant quelque temps; mais le 28 juillet, sa tige était visiblement altérée dans presque toute son étendue, et ses feuilles, jaunes et crispées, annonçaient la mort complète et prochaine de toute la plante.

Le 27 juin, un rameau de rosier de Bengale portant deux boutons qui commençaient à s'épanouir a été placé dans 30 grammes d'eau de pluie, dans laquelle j'ai mêlé une goutte d'acide sulfurique. Quinze heures après, la liqueur acidule était montée dans la tige du rosier à la hauteur de 4 centimètres, comme l'indiquait la nuance feuille-morte de cette partie, qui contrastait fortement avec la couleur verte du reste de la tige. Le 3 juillet, celle-ci était totalement désorganisée par l'ascension de la liqueur, qui avait pénétré jusqu'aux fleurs, en déterminant la chute des feuilles. Ce qui m'a paru singulier, c'est que dans la même liqueur acidule qui a tué le rosier, et sur la partie de celui-ci qui y plongeait, il s'est formé des houppes élégantes blanches, et en apparence très-délicates, d'une production confervoïde, qui a trouvé dans ce milieu toutes les circonstances convenables à son développement.

J'ai répété la même expérience en faisant tremper l'extrémité d'une jeune branche d'*Atriplex hortensis* dans 30 grammes d'eau contenant une goutte d'acide sulfurique. Le lendemain, la succion de la liqueur acidule par la tige s'était faite dans l'étendue de 2 décimètres au-dessus de la surface du liquide. Toute cette partie avait changé de couleur : elle était ramollie, désorganisée, et semblait avoir éprouvé l'action du feu; tandis que l'extrémité de la même tige dans laquelle la liqueur acidule n'était pas encore mon-

tée avait conservé sa couleur naturelle et toute sa vitalité pendant plus longtemps qu'une pareille plante abandonnée à l'air, comme l'a prouvé l'expérience suivante :

J'ai introduit un jeune haricot dans 30 grammes d'eau contenant une goutte d'acide sulfurique, et une autre plante semblable est restée exposée à l'air; les feuilles de celle-ci n'ont pas tardé à se flétrir, tandis que celles de l'autre plante placée dans la liqueur acidule ont conservé pendant quelque temps toute leur fraîcheur; et cependant la plus grande partie de la tige qui les supportait était décolorée, flasque et sans vie, ce qu'on peut expliquer en admettant que la liqueur acidule absorbée par la tige a refoulé vers la partie supérieure de celle-ci la séve qu'elle contenait, et qu'ainsi elle a servi à entretenir la vie aux feuilles, jusqu'au moment où la liqueur acidule est venue les atteindre. Au reste, dans mes autres essais, j'ai obtenu de semblables résultats.

Le 8 juillet, dans un bocal contenant un mélange de 400 grammes d'eau de pluie et de treize gouttes d'acide chlorhydrique pur, j'ai fait tremper, par leurs extrémités, les rameaux à peine fleuris des plantes suivantes : *Phytolacca decandra, Avena sativa, Atropa belladona, Datura stramonium, Lythrum virgatum, Althea officinalis, Cynanchum monspeliacum, Hydrangea virginica, Atriplex hortensis*. Deux heures après, on remarquait déjà à l'extrémité inférieure de ces plantes une couleur jaunâtre qui, dans le *Phytolacca*, s'élevait à 8 millimètres au-dessus de la section de ce rameau. Le lendemain, une partie des tiges de toutes ces plantes était très-visiblement altérée, comme l'indiquait la disparition de la couleur verte, pour faire place à la nuance feuille-morte.

Le 10 juillet, les mêmes tiges étaient ramollies et désorganisées jusqu'aux feuilles; on pouvait même suivre dans quelques-unes le passage de la liqueur acidule, par l'anéantissement de la couleur verte; le ramollissement et

la demi-transparence qu'elles prenaient, là où l'absorption avait eu lieu, tandis qu'à côté de cette partie désorganisée, le reste de la feuille avait conservé toute sa vitalité.

Le 12 juillet, l'ascension de l'eau acidulée avait atteint la cime fleurie de l'*Hydrangea*, tandis que, dans l'avoine, elle n'était montée qu'à environ 1 décimètre au-dessus du niveau de la liqueur; mais toute la plante avait pris une nuance jaunâtre qui indiquait son dépérissement. La tige du *Phytolacca*, qui auparavant avait une consistance ferme, était tellement ramollie et désorganisée, qu'elle se laissait réduire, entre les doigts, en une pulpe homogène, comme si elle avait éprouvé une cuisson complète dans l'eau bouillante. Cette pulpe, examinée au microscope, ne présentait plus que quelques vaisseaux brisés et des cellules déchirées. Au reste, l'extrémité du même rameau, qui n'était pas encore envahie par la liqueur acidule, avait conservé sa fraîcheur primitive; il en était de même des autres plantes, sans doute en raison de la séve refluée vers leur partie supérieure.

Le 14 juillet, toutes ces plantes étaient jaunes et flétries. Je n'ai pas besoin d'ajouter que les mêmes espèces indiquées ci-dessus, étant placées comparativement dans un autre bocal contenant de l'eau de pluie, s'y sont maintenues en bon état. J'ai comparé à l'action du feu les désordres que produit l'eau faiblement acidulée introduite dans le tissu des plantes vivaces, et qui du reste prouvent l'excessive délicatesse des membranes végétales.

Afin de justifier cette manière de voir, j'ai fait bouillir dans l'eau, pendant une demi-heure, l'extrémité d'un rameau détaché d'une plante de *Phytolacca;* cette partie ne différait en aucune manière, par sa couleur et son ramollissement, de la tige de la même plante qui avait séjourné dans la liqueur acidule dont j'ai parlé ci-dessus. J'ai remarqué aussi que le rameau de *Phytolacca* dont l'extrémité avait subi la coction, étant abandonné à l'air, compara-

tivement avec un rameau semblable, s'était conservé frais plus longtemps que ce dernier, dont la flaccidité n'a pas tardé à se faire apercevoir.

Surpris de voir des altérations aussi profondes dans le tissu des plantes en leur faisant absorber de l'eau contenant si peu d'acide chlorhydrique, j'ai voulu m'assurer si à des doses encore plus faibles elles pourraient le supporter. J'ai mêlé une goutte d'acide chlorhydrique à 1 décilitre d'eau de pluie. 30 grammes de ce mélange ayant été mis dans un verre à vin de champagne, le 10 juillet, j'y ai fait tremper, par les racines, un jeune haricot muni de trois feuilles, ainsi qu'un rameau d'*Atriplex hortensis,* var. rubr. Le 14 juillet, je trouvai toute la partie du rameau d'*Atriplex* plongeant dans la liqueur, désorganisée, c'est-à-dire ramollie, décolorée et contractée d'une manière remarquable, en sorte que la succion ne semblait plus pouvoir se faire au-dessus du niveau du liquide; mais le reste de la plante paraissait en bon état. Quant au haricot, il ne paraissait pas avoir souffert; mais, le 16 juillet, ces deux plantes étaient en grande partie flétries. Dans cette expérience, j'ai remarqué un fait qui m'a paru singulier, c'est que le liquide acidulé primitif, qui rougissait distinctement le papier de tournesol, est devenu neutre au même réactif, après que les plantes y ont séjourné. Afin de vérifier de nouveau ce fait, l'extrémité d'une branche de *Momordica elaterium,* fleurie et vigoureuse, a été introduite dans 30 grammes de l'eau faiblement acidulée dont je viens de parler; deux jours après, déduction faite de l'évaporation spontanée du liquide, la plante n'en avait presque pas absorbé, et cependant le papier réactif le plus sensible n'a pu y indiquer la moindre trace d'acide libre. Au reste, la même plante a continué à végéter pendant longtemps dans l'eau de laquelle elle avait fait disparaître l'acide libre, jusqu'à ce qu'enfin cette eau se soit entièrement dissipée par absorption et par évaporation.

Pour se rendre compte de la disparition de cet acide libre, ne peut-on pas supposer que celui-ci étant nuisible à la plante, elle parvient à le rendre inoffensif par un moyen analogue employé par beaucoup d'autres végétaux, lesquels saturent presque complétement les acides énergiques qu'ils ont fabriqués, et qui, sans cela, pourraient devenir pour eux de véritables poisons.

J'ajouterai que l'eau acidule, devenue neutre par l'extrémité d'une branche de *Momordica elaterium*, m'a fourni, après son évaporation, un résidu blanchâtre, salé, entièrement formé de chlorure de potassium et de quelques vestiges de matière organique; d'où il suit que l'acide chlorhydrique a été saturé par la potasse que lui a transmise le *Momordica*, et cependant toutes les parties de cette plante rougissent le papier bleu de tournesol. L'électricité pourrait bien ne pas être étrangère à ce phénomène.

Je désirais connaître les effets d'une faible dose d'acide oxalique absorbé par des plantes dans lesquelles j'avais trouvé une très-grande quantité d'oxalate neutre de potasse, tels que le phytolacca, l'épinard, la betterave, l'arroche des jardins; je me suis assuré qu'il les désorganisait de la même manière que les autres acides affaiblis. J'ai cherché aussi à me rendre compte de l'influence que pouvaient avoir les acides affaiblis sur des plantes acides qui contiennent du bioxalate de potasse.

Le 23 juin, j'ai placé un rameau fleuri d'oseille franche (*Rumex scutatus*), et une plante d'*Oxalis stricta*, dans 30 grammes d'eau retenant en dissolution 1 décigramme d'acide oxalique. Le 26 juin, la partie du rumex plongeant dans la liqueur a pris une couleur liquide qui s'est prolongée le long de la tige jusqu'aux feuilles, dont la plupart sont tombées. L'oxalis a mieux résisté à cette épreuve, car ses feuilles plicatiles se sont fermées le soir et ouvertes le matin. Cependant, le 30 juin, sa tige était pénétrée par la liqueur acide, dans l'étendue d'environ 8 centimètres au-

dessus de son niveau, comme la couleur livide l'a indiqué. Il pourra peut-être paraître singulier que de petites quantités d'acides affaiblis puissent agir, comme des poisons corrosifs, sur la texture des plantes acides, lorsqu'on sait que celles-ci en renferment un grand excès.

Pour se rendre compte de cette anomalie apparente, il faut considérer :

1°. Que l'empoisonnement des plantes peut avoir lieu par des sucs très-âcres, narcotiques ou acides, qu'elles-mêmes ont produits;

2°. Que ces sucs sont sécrétés dans des cellules particulières sur lesquelles ils ne paraissent avoir aucune action, tandis que cette action est bien réelle sur les autres cellules, lorsqu'ils viennent atteindre leurs parois extérieures, en passant des racines dans les méats intercellulaires.

J'ai aussi cherché à apprécier l'effet des acides sur un pommier vigoureux de la hauteur de 3 mètres, qui n'avait pas encore porté de fruits, dans le dessein de l'affaiblir pour le disposer à fructifier.

Le 23 juin, après lui avoir amputé une de ses branches de la grosseur du doigt, j'ai fait plonger l'extrémité coupée tenant à l'arbre, dans une carafe contenant 1 litre 3 décilitres d'eau, mélangée de 13 grammes d'acide sulfurique. Au bout de quelques jours, toute la liqueur acide était absorbée par le pommier. La branche par laquelle la succion s'était faite était fortement ridée dans une étendue d'environ 1 mètre, et, à cette distance, l'écorce avait une saveur acide. Sur la fin de juillet, un assez grand nombre de ses feuilles étaient desséchées çà et là, ainsi que quelques rameaux, et tout annonçait que l'arbre était malade.

Le 20 juin, j'avais fait absorber par le même moyen, à un autre pommier de même force et de même hauteur que le précédent, 637 grammes d'eau, mélangés de 63 grammes d'acide muriatique du commerce. Sur la fin de juillet, cet arbre paraissait plus malade que celui dont je viens de

parler, car une de ses branches, d'environ 4 centimètres de diamètre, était déjà totalement dépouillée de ses feuilles. Au reste, j'ignore quel sera le résultat de ces deux essais.

De l'action délétère de l'urine étendue de beaucoup d'eau sur la végétation.

On sait que l'urine étendue d'eau est universellement regardée, par tous les cultivateurs, comme l'un des plus puissants engrais. Cependant les essais que j'ai faits pour me rendre compte de ses effets directs sur la végétation ne semblent point justifier cette opinion.

Le 27 juin, un rameau de rosier de Bengale, terminé par une fleur à peine épanouie, a été placé dans 15 grammes d'urine humaine récente, étendue d'une semblable quantité d'eau de pluie. Le 29 juin, cette plante était presque entièrement flétrie, et l'on remarquait sur la plus grande partie de sa tige, des taches sphacélées d'un brun foncé. On pourrait supposer que l'action de l'urine aussi peu étendue d'eau provient de l'acide libre qu'elle contient; mais on va voir qu'elle est due à une toute autre cause.

Le 7 juillet, un rameau fleuri de rosier de Bengale, un rameau de *Phytolacca* terminé par son épi, et un jeune haricot, ont été placés dans de l'urine putréfiée rappelant au bleu le papier de tournesol et étendue de huit fois son volume d'eau. Le 8 juillet, le *Phytolacca* était flasque et pendant, ainsi que le haricot, dont les deux feuilles inférieures étaient crispées, tandis que le rosier avait conservé une fraîcheur apparente; mais, le 11 juillet, ces trois plantes étaient complétement flétries.

Le 10 juillet, j'ai introduit deux plantes de haricot, par leurs racines, dans de l'urine putréfiée étendue de seize fois son volume d'eau de pluie. Le 11 juillet, ces plantes étaient en partie flétries, et le 14 du même mois, elles avaient cessé de vivre.

Le 14 juillet, dans une carafe contenant 1 litre d'eau

de pluie, dans laquelle j'ai mêlé 30 grammes d'urine putréfiée, j'ai fait tremper, par leurs racines, deux jeunes haricots, et dans une autre carafe ne contenant que de l'eau de pluie, j'ai mis deux plantes semblables. Le 17 juillet, les feuilles des haricots de la première carafe se faisaient remarquer par leur flaccidité; le 19 juillet, elles étaient flétries, et quelques-unes commençaient à se dessécher, tandis que les deux autres plantes, conservées dans l'eau de pluie, continuèrent à y végéter; elles avaient même déjà poussé dans ce liquide des racines longues de près de 1 décimètre.

Le 28 juillet elles étaient encore dans un état satisfaisant.

Voyant que ces effets délétères étaient produits par de l'eau retenant si peu d'urine, j'ai voulu m'assurer si, en diminuant la proportion de celle-ci, son action nuisible sur la végétation serait encore apparente.

Le 19 juillet, 10 grammes d'urine putréfiée ont été étendus de 1 litre d'eau de pluie dans ce mélange, contenu dans une carafe; j'ai placé deux jeunes haricots munis de leurs racines: ils s'y sont maintenus pendant deux ou trois jours, sans paraître souffrir; mais, le 23 juillet, les feuilles de ces plantes étaient jaunâtres, flasques, pendantes et se chiffonnèrent par un commencement de dessiccation. Je suis persuadé qu'une plus petite dose d'urine que celle que je viens d'indiquer serait encore nuisible aux plantes; mais je n'ai pas poussé plus loin ces recherches.

Quoi qu'il en soit, d'après ce qui précède, il me paraît bien démontré que l'urine rendue alcaline par la putréfaction, quoique étendue d'une grande quantité d'eau, est un poison éminemment nuisible aux plantes, lorsqu'on la met en contact avec leurs racines. J'ignore quelle est la substance délétère qui rend cette excrétion si nuisible aux plantes; il serait illusoire de l'attribuer à un léger excès d'ammoniaque, puisque, d'après quelques observateurs, les alcalis *à petite dose* paraissent aider la végétation, comme

le prétend aussi Davy, qui a vu des plantes prospérer lorsqu'elles étaient arrosées avec de l'eau contenant $\frac{1}{300}$ de carbonate de potasse.

Afin de pouvoir apprécier de semblables effets, le 13 juillet, j'ai introduit dans 30 grammes d'eau retenant en dissolution 1 décigramme de carbonate de potasse pur, un jeune haricot pourvu de ses racines, encore muni de ses deux feuilles primordiales, et un rameau de rosier terminé par un bouton prêt à s'épanouir. Ces deux plantes se sont assez bien conservées dans cette liqueur pendant quelques jours; mais, le 22 juillet, elles étaient presque entièrement flétries: d'où il résulte que, si le carbonate de potasse peut servir à la végétation, la dose à laquelle je l'ai employé était beaucoup trop forte. Il m'a paru que la liqueur dans laquelle ces deux plantes ont végété avait perdu, en partie, ses propriétés alcalines.

On a vu que les faits exposés ci-dessus sont en opposition avec l'opinion des agriculteurs, qui d'un commun accord regardent l'urine putréfiée étendue d'eau comme réunissant toutes les conditions convenables pour activer la végétation. A la vérité, on pourrait objecter que ce liquide n'agit peut-être avantageusement sur les plantes que d'une manière indirecte; mais, dans tous les cas, ce sujet important et obscur a besoin d'être étudié avec soin par d'habiles agronomes.

NOTE SUR L'AMIDON NORMAL DES TOILES DE CHANVRE;

PAR M. F. MALAGUTI,

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Rennes.

Il se présente une question chimique qui intéresse au plus haut degré l'industrie des toiles de chanvre pour la *marine*.

D'après le cahier des charges, le fabricant de toile doit blanchir les fils avec des alcalis, et sans chlore; il doit coller les toiles avec de la gomme arabique, et sans amidon.

Les Commissions maritimes chargées de recevoir les toiles ont l'habitude de déposer une goutte de teinture d'iode sur la toile : s'il se manifeste une coloration bleue, la toile est refusée.

Un fabricant de Rennes ayant eu, ainsi que plusieurs de ses confrères bretons, une quantité considérable de pièces de toile refusées, s'est adressé à moi pour que je lui explique comment, après s'être religieusement conformé à toutes les conditions exigées par le cahier des charges, ses toiles ont néanmoins la propriété de bleuir par l'iode.

Pour faciliter mes recherches, cet industriel a mis à ma disposition du fil écru (de la filature mécanique d'Angers) et à différents degrés de blanchiment, de la toile préparée avec ce même fil et ayant la propriété de bleuir par l'iode; un échantillon de tous les produits dont il se sert pour blanchir et préparer ses toiles; enfin, il m'a autorisé à visiter ses ateliers dans le plus grand détail.

Mais cette visite et l'analyse de tous les agents (carbonate de potasse, carbonate de soude, savon, gomme arabique, eau) ne m'ont fourni aucune lumière.

Je me suis donc décidé à arrêter toute mon attention sur les toiles et les fils qui ont servi à leur confection. D'abord il m'a été facile de me convaincre que la propriété qu'ont les toiles refusées, de bleuir par l'iode, ne tient pas au collage, car la tache bleue se manifeste aussi bien sur la chaîne que sur la trame.

Or, dans les toiles collées à l'amidon, la coloration bleue se manifeste seulement dans les fils de la chaîne et point dans les fils de la trame; d'où il en résulte un véritable damier à cases bleues et blanches.

Cette indication, quoique empirique, prouve néanmoins que *c'est dans le fil* qu'on doit chercher la cause

qui fait bleuir les toiles sous l'influence de l'iode, et non pas dans le collage.

En effet, si l'on touche ce fil déjà blanchi et prêt à être tissé, avec de la teinture d'iode, on voit paraître une tache bleuâtre, qui indique la présence de l'amidon.

Au surplus, si l'on fait bouillir de ce même fil dans de l'eau distillée, on trouvera dans le décoctum une quantité sensible de fécule.

Si, d'un autre côté, on répète ces mêmes essais sur du même fil à différents degrés de blanchiment; si l'on touche, avec de la teinture d'iode, du fil de troisième, deuxième, première lessive, et enfin du fil écru, on verra qu'à mesure qu'on descend la série, la réaction produite par l'iode est de plus en plus faible, au point que c'est à peine si le fil écru manifeste une auréole verdâtre et très-fugace. Mais, si l'on soumet les différents fils à l'ébullition dans l'eau, on trouvera que les liquides sont moins riches en fécule, à mesure que l'on monte la série; de manière que les résultats de l'action de l'eau sont inverses des résultats de l'action de la teinture d'iode : ce qui permet de conclure que, dans le fil écru, il y a de l'amidon allié à des matières étrangères qui le masquent; que cette alliance, ou, si l'on veut, cette combinaison est attaquée par l'eau, et dès lors une portion de l'amidon est enlevée par l'agent, tandis que la portion qui lui échappe devient sensible aux réactifs. D'ailleurs, si l'on traite ce même fil écru, qui donne par la teinture d'iode une réaction incertaine, si on le traite, dis-je, de la même manière d'après laquelle les fabricants de toile le traitent pour le blanchir, on s'apercevra qu'à mesure qu'on répète les lessives, sa propriété de bleuir par l'iode se développe de plus en plus.

Me paraissant donc bien établi que la cause qui fait que certaines toiles collées à la gomme arabique bleuissent par la teinture d'iode tient à la qualité de la matière textile, j'ai *voulu rechercher* si cette fâcheuse qualité se présente sou-

vent dans les fils écrus du commerce, qui, en général, sont préparés à la mécanique.

Les recherches que j'ai tentées sur les nombreux échantillons de fil écru m'ont démontré qu'on peut les partager en trois classes :

Première classe. — Fil écru sans matière amylacée.

Deuxième classe. — Fil écru avec matière amylacée, que les lessives faites à une température bien inférieure à + 100 degrés peuvent éliminer.

Troisième classe. — Fil écru avec matière amylacée, qui n'est éliminée que par les lessives et les lavages à la température près de l'ébullition.

Cette classification explique pourquoi le fabricant de Rennes, tout en suivant son procédé ordinaire de blanchiment, qui consiste dans trois à quatre lessives par rouissage (au-dessous de + 100 degrés), a obtenu néanmoins des toiles bleuissantes par l'iode. C'est que le fil dont il s'est servi appartient à la troisième classe.

Pour la même raison, on explique pourquoi des fabricants de toile qui se servent de fils écrus amylacés parviennent cependant à obtenir des toiles insensibles à la teinture d'iode, bien qu'ils aient blanchi leurs fils par rouissage; c'est que le fil écru dont ils se sont servis appartient à la deuxième classe.

Enfin, on peut expliquer pourquoi l'accident des toiles bleuissant par l'iode, malgré l'absence d'amidon dans la colle, paraît être inconnu aux fabricants qui lessivent leurs toiles à la température voisine de l'ébullition. C'est que leur fil écru, quand même il appartiendrait à la troisième classe, est épuré par le blanchiment opéré à + 100 degrés environ.

Une idée se présente naturellement à l'esprit quand on cherche la cause de la variabilité des fils écrus.

Les chanvres sont rouis, tantôt à l'eau stagnante, tantôt

à l'eau courante. La fermentation qui se manifeste pendant le rouissage doit dépendre nécessairement d'une multitude de circonstances telles que la masse, la température, la nature de l'eau, le repos plus ou moins constant du système, et sans doute, le point de végétation de la plante même.

L'influence de ces circonstances si variées est-elle prononcée, alors les phénomènes de fermentation seront prononcés à leur tour, et, par conséquent, il y aura destruction de l'amidon normal du chanvre, ou bien une modification qui, suivant qu'elle sera plus ou moins avancée, en permettra l'élimination tantôt par le blanchissage à + 100 degrés, tantôt par le blanchissage à une température inférieure.

Pour démontrer la justesse de cette idée, il serait nécessaire d'entreprendre de longues recherches, que les circonstances qui m'entourent me rendent impossibles.

Je ne fais donc qu'émettre une hypothèse, et je laisse à d'autres le soin d'en établir, par l'expérience, la justesse.

Il est vrai qu'ayant fait rouir deux portions du même chanvre, l'une dans de l'eau stagnante, l'autre dans de l'eau courante, j'ai trouvé que la filasse provenant du chanvre roui à l'eau stagnante renfermait à peine des traces douteuses d'amidon, tandis que la filasse provenant du chanvre roui à l'eau courante en contenait très-sensiblement; mais cette expérience, par cela seul qu'elle n'a pas été répétée ni variée, ne m'autorise pas à tirer aucune conséquence.

Passant maintenant à la question technique, on est porté à se demander si le principe naturel amylacé de certaines toiles peut exercer sur leur durée la même fâcheuse influence que l'amidon qui serait appliqué aux toiles par le parage.

La seule expérience peut résoudre cette question, et je

crois qu'il n'y a que les navigateurs qui soient en position de faire les observations comparatives et d'en tirer les conclusions.

En attendant, je crois avoir trouvé un procédé très-simple pour distinguer les toiles naturellement amylacées, des toiles amylacées par collage.

J'ai d'abord fait abstraction de l'aspect relatif des taches produites par l'iode. Lorsque la toile est naturellement amylacée, la tache est faible et disparaît quelquefois au bout de plusieurs heures, surtout si la température du milieu est un peu élevée : lorsque, au contraire, la toile est amylacée par collage, la tache de l'iode est très-intense et persiste pendant plusieurs jours.

J'ai fait aussi abstraction de l'apparition ou de la non-apparition du damier ; car, même dans les toiles naturellement amylacées, le phénomène du damier peut très-bien se manifester, et cela (pour donner un exemple) lorsque les deux fils de la chaîne et de la trame ne seraient pas identiques.

Je me suis attaché exclusivement à constater la quantité de matière amylacée qu'une surface donnée de toile abandonne à l'eau dans des circonstanes déterminées.

Par un grand nombre d'expériences comparatives, je suis parvenu à constater que 1 centimètre carré de toile, naturellement amylacé, abandonne à l'eau bouillante 1 milligramme environ d'amidon, tandis que 1 centimètre carré de toile amylacée par collage en abandonne, dans les mêmes circonstances, 3 $\frac{1}{2}$ milligrammes.

Si je traite donc deux surfaces égales de deux toiles distinctes bleuissant par l'iode, par les mêmes quantités d'eau et à la même température, et si j'introduis dans les deux liquides une substance capable d'absorber complétement l'amidon, lorsque sa proportion est très-petite, j'aurais ensuite, par l'action négative de l'iode, l'indice de la toile qui renferme de l'amidon naturel, et par l'action positive du même

réactif, j'aurais l'indice de la toile qui renferme de l'amidon introduit par collage.

Mais venons aux détails du procédé.

Je coupe en petits morceaux 4 centimètres carrés d'une toile bleuissant par l'iode, et je les introduis dans un matras avec 30 grammes d'eau : je fais bouillir jusqu'à la réduction d'un tiers, j'introduis 1 gramme de charbon animal ordinaire, j'agite et puis je filtre immédiatement. La liqueur filtrée, dont le volume doit être de 10 centimètres cubes environ, une fois refroidie, est essayée par la teinture d'iode. S'il se manifeste une coloration bleue très-franche, la toile essayée est collée à l'amidon ; s'il ne se manifeste aucune coloration, excepté celle qui est due à l'iode même, la toile essayée est naturellement amylacée.

Voici l'explication du procédé :

Le noir animal du commerce, dont je me suis servi, peut absorber jusqu'à 9 millièmes d'amidon ordinaire. En effet, si l'on fait bouillir 1 décigramme d'amidon (qui contient 8 pour 100 d'eau) dans 100 grammes d'eau, on aura ainsi une liqueur dont chaque centimètre cube renfermera 1 milligramme d'amidon. Or 9 centimètres cubes de cette dissolution, mêlés à 1 gramme de charbon animal, chauffés jusqu'à ébullition, filtrés, refroidis et enfin essayés par l'iode, ont donné une faible teinte rouge légèrement violacée, à peine sensible. La même expérience, répétée avec 10 centimètres cubes de liqueur titrée, a produit une teinte violette bien prononcée. La même expérience, faite avec 8 centimètres cubes, n'a produit aucune coloration.

Le charbon animal peut donc absorber, tout au plus, 9 millièmes d'amidon ordinaire, dans les circonstances de l'expérience précédente.

Mais 4 centimètres carrés de toile naturellement amylacée n'abandonnant à l'eau bouillante que 4 milligrammes d'amidon, on voit que 1 gramme de charbon animal est plus que suffisant pour le faire disparaître de la dissolution.

Il n'en est plus de même des 4 centimètres carrés de toile collée à l'amidon; celle-ci abandonnera à l'eau 14 milligrammes d'amidon, c'est-à-dire 5 milligrammes de plus que le charbon animal peut absorber.

On pourrait remarquer que les colles amylacées, employées par les différents fabricants, peuvent ne pas contenir la même quantité d'amidon, et qu'il serait possible qu'une colle fût assez faible pour ne déposer sur 4 centimètres carrés de toile que cette proportion d'amidon, que le noir animal peut absorber. Dans ce cas, on jugerait comme étant de la toile naturellement amylacée, une toile qui serait collée à l'amidon.

Mais je répondrai d'abord que la différence entre colle et colle ne pourra jamais aller jusqu'à un tiers de l'amidon, sans risque de manquer le but qu'on se propose d'atteindre par l'opération du collage.

Or mon procédé peut tolérer une différence d'un tiers en moins d'amidon; en effet, si les 4 centimètres carrés de toile collée à l'amidon renfermaient 9 milligrammes de principe amylacé, au lieu de 14, l'essai de l'iode donnerait, par mon procédé, des indices décisifs, que la toile essayée ne serait pas naturellement amylacée.

Dirait-on que les fabricants pourraient coller leurs toiles avec un mélange de gomme et d'amidon? Mais quel intérêt trouveraient-ils dans une mince économie qui les exposerait à des pertes ruineuses?

Du reste, pas un seul des nombreux échantillons de toile collée à l'amidon, sur lesquels j'ai expérimenté, ne m'a permis de soupçonner que mon procédé puisse être défectueux sous ce rapport.

Je vais maintenant faire connaître les moyens par lesquels je suis parvenu à déterminer la quantité d'amidon que les deux espèces de toile peuvent abandonner à l'eau chaude dans des circonstances déterminées.

On a fait bouillir dans 30 grammes d'eau, jusqu'à réduc-

tion d'un tiers, 4 centimètres carrés de toile naturellement amylacée ; on a décanté, et par une lente évaporation, on a réduit le liquide à 5 centimètres cubes, on lui a ensuite ajouté 5 centimètres cubes de dissolution d'amidon titrée à 1 millième. Le liquide (= 10 centimètres cubes) a été mêlé à 1 gramme de charbon animal, et on l'a porté immédiatement à ébullition. Après filtration et refroidissement, la teinture d'iode a produit cette faible teinte rouge, légèrement violacée, à peine sensible, qui, dans une des expériences précédentes, a indiqué 9 milligrammes d'amidon.

Or, si l'on retranche de ces 9 milligrammes les 5 milligrammes qui ont été introduits par la liqueur amylacée titrée, la différence est de 4 milligrammes, c'est-à-dire de 1 milligramme par centimètre carré.

Ce résultat a été confirmé indirectement par les essais faits avec 4 et avec 6 centimètres cubes de liqueur amylacée titrée.

Dans le premier cas, l'iode n'a produit aucune réaction; dans le second cas, il en a produit une très-sensible.

Pour déterminer la proportion de principe amylacé abandonné par les toiles collées à l'amidon, on a suivi à peu près la même marche.

On a fait bouillir 2 centimètres carrés de toile collée à l'amidon, avec 30 grammes d'eau, jusqu'à réduction d'un tiers. Le liquide décanté a été réduit, par une lente évaporation, à 8 centimètres cubes; ensuite on lui a ajouté 2 centimètres cubes de liqueur amylacée titrée à 1 millième. Ces 10 centimètres cubes de liquide ont été mis en contact avec 1 gramme de charbon animal, immédiatement portés à ébullition, et filtrés.

La liqueur filtrée a manifesté, par la teinture d'iode, la même nuance qui indique 9 milligrammes d'amidon.

En retranchant de ces 9 milligrammes les deux introduits par la liqueur titrée, il en reste 7, c'est-à-dire $3^{mill},5$ par centimètre carré.

Il est inutile d'ajouter que cette même expérience, répétée avec addition de 1 seul centimètre cube de liqueur titrée, et avec addition de 3 centimètres cubes, a produit, dans le premier cas, un résultat négatif; dans le second cas, un résultat exagéré.

Les chimistes pourraient objecter que la détermination de l'amidon abandonné à l'eau bouillante par les toiles naturellement amylacées pourrait être inexacte. En effet, les toiles qui ne sont pas collées à l'amidon sont collées à la gomme arabique : dans l'essai, cette gomme se dissout dans l'eau, et, d'après toute probabilité, elle est absorbée en partie, sinon en totalité, par le charbon animal. Mais le pouvoir absorbant du charbon animal, déterminé directement pour ce qui concerne l'amidon, doit être affaibli par la présence de la gomme. Les deux liquides, l'un provenant de la toile amylo-gommée, et l'autre de la toile simplement amylacée, ne sont donc pas comparables, et l'action que le charbon animal exerce sur eux ne peut donc pas produire de résultats comparables non plus.

Cette objection, qui peut avoir quelque valeur sous le rapport analytique, n'en a aucune sous le rapport technique, et, loin de la combattre, je l'accepte comme un auxiliaire de mon procédé.

Effectivement, l'objection tend à prouver que l'efficacité du charbon animal est amoindrie dans l'essai des toiles naturellement amylacées. Mais si, malgré la diminution du pouvoir absorbant du charbon animal, j'obtiens l'élimination complète de l'amidon, à plus forte raison je l'obtiendrai, le pouvoir absorbant du charbon animal se trouvant dans toute son intégrité.

Il ressort de ces faits :

Que certaines toiles de chanvre, quoique collées à la gomme arabique, peuvent, néanmoins, bleuir par la teinture d'iode, et donner la réaction due à la présence de l'amidon;

Que la cause de cette propriété tient à la présence d'amidon normal dans la matière textile qui a servi à la confection des toiles;

Que les fils de chanvre écrus, que l'on trouve dans le commerce, sont quelquefois dépourvus d'amidon et quelquefois en contiennent des quantités très-sensibles;

Que l'amidon contenu dans les fils écrus, tantôt est éliminé par le blanchissage opéré à une température de beaucoup inférieure à l'eau bouillante, et tantôt exige un blanchissage et des lavages à une température voisine de + 100 degrés;

Que la cause de la présence de l'amidon dans les fils écrus tient probablement à des accidents de rouissage, ou peut-être même à des conditions particulières de la plante textile;

Que les toiles naturellement amylacées abandonnent à l'eau bouillante 1 milligramme environ d'amidon par centimètre carré, tandis que les toiles collées à l'amidon en abandonnent $3^{\text{mill}},50$;

Que le moyen technique pour distinguer les toiles naturellement amylacées, des toiles collées à l'amidon, consiste dans l'emploi successif du charbon animal et de l'iode;

Enfin, que le charbon animal ordinaire peut, dans certaines conditions particulières, absorber environ 9 millièmes de son poids d'amidon dissous.

FAITS POUR SERVIR A L'HISTOIRE DES NITRATES ET DES NITRITES;

PAR M. CHARLES GERHARDT

Les expériences consignées dans cette Note étaient destinées d'abord à faire partie d'un travail plus étendu que j'avais entrepris sur les nitrates et les nitrites; des circonstances particulières m'obligeant de suspendre ces recher-

ches, je me suis décidé à publier les résultats qui présentent déjà une certaine netteté.

Nitrate de cuivre.

M. Graham a émis, il y a quelque temps, une théorie sur les sous-sels, fondée principalement sur la composition du sous-nitrate de cuivre.

Ce sel renferme, selon le célèbre chimiste anglais,

$$H^2O,\ N^2O^5,\ 3Cu^2O,$$

le sel neutre étant

$$Cu^2O,\ N^2O^5,\ 3H^2O.$$

« Dans le sous-sel, dit M. Graham, les 3 équivalents d'oxyde de cuivre remplacent les 3 équivalents *d'eau de constitution* (et non basique) contenus dans le nitrate neutre desséché (1). »

D'après mes expériences, cette composition n'est pas du tout celle qui est admise par M. Graham.

Le sous-nitrate de cuivre s'obtient toujours de la même composition, soit qu'on le prépare en décomposant par la chaleur le nitrate cristallisé, soit qu'on le précipite de ce sel par l'ammoniaque employée en excès ou en quantité insuffisante.

La formule de M. Graham suppose que le sel donne à l'analyse, sur 100 parties,

Oxyde de cuivre...........	65,5
Eau......................	4,9

M. Graham s'était borné à doser l'oxyde de cuivre par une seule expérience.

Voici mes déterminations :

I. 0gr,647 de sous-nitrate séchés à 100 degrés et obtenus par la fusion du nitrate cristallisé, ont donné 0,428 d'oxyde de cuivre.

---

(1) *Elements of Chemistry*; p. 169. 1842.

II. 0gr,480 d'une autre préparation également par la fusion, mais séchés à 250 degrés, ont donné 0,318 d'oxyde de cuivre.

III. 0gr,621 d'une troisième préparation, décomposés sur du cuivre métallique, ont donné 0,075 d'eau.

IV. 0gr,863 précipités par l'ammoniaque en quantité insuffisante, et séchés à 250 degrés, ont donné 0,573 d'oxyde de cuivre.

V. 0gr,388 du sel précédent, séchés seulement à 100 degrés, ont donné 0,257 d'oxyde de cuivre.

VI. 1gr,037 précipités par un excès d'ammoniaque, de manière qu'une partie du sel s'était redissoute, et séchés à 100 degrés, ont donné 0,687 d'oxyde de cuivre.

VII. 1gr,749 de ce sel, préparés par précipitation et séchés à 100 degrés, ont donné 0,213 d'eau.

VIII. 1gr,1595 d'un autre sel, préparés par la fusion du nitrate cristallisé et séchés à 150 degrés, ont donné 0,138 d'eau.

Ces analyses donnent, pour la composition du sous-nitrate de cuivre :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Oxyde de cuivre..	66,1	66,2	"	66,2	66,2	66,2	"	"
Eau............	"	"	11,8	"	"	"	12,0	11,9

Ces résultats démontrent que le sous-nitrate de cuivre ne présente pas la composition que lui assigne M. Graham. Sa véritable formule est

$$N^2 O^5, 4 Cu^2 O, 3 H^2 O,$$

ou, dans ma notation,

$$N (H^3 Cu^4) O^6,$$

le nitrate cristallisé étant

$$N (H^6 Cu) O^6.$$

Voici les nombres exigés par ma formule :

Oxyde de cuivre....................	66,3
Eau..............................	11,4

On voit, d'après cela, que la théorie de M. Graham ne se trouve pas confirmée par l'expérience.

Il est remarquable que le sous-nitrate de cuivre ne puisse pas perdre son eau sans se détruire tout à fait ; sous ce rap-

port, d'ailleurs, il ressemble au sel neutre, qui ne perd pas non plus toute l'eau par la dessiccation dans le vide.

Il existe, comme on sait, deux nitrates de cuivre cristallisés : l'un, en cristaux d'un bleu pâle, correspond précisément par sa formule au sous-nitrate; l'autre, en prismes bleu foncé, renferme moins d'eau et constitue le sel ordinaire. M. Graham suppose dans ce dernier une quantité d'eau qui serait la moitié de celle contenue dans les cristaux clairs. Dans la notation dualistique, on aurait, selon lui,

Pour les cristaux clairs............. $N^2O^5, Cu^2O + 6$ Aq.
Pour les cristaux foncés............. $N^2O^5, Cu^2O + 3$ Aq.

La première formule est exacte, mais la seconde ne me le paraît guère; en effet, elle exige 33 pour 100 d'oxyde de cuivre, et voici ce que je trouve :

I. $0^{gr},990$ de nitrate bien cristallisé, exprimés entre des doubles de papier joseph, ont donné, par la calcination, 0,309 d'oxyde de cuivre = 31,2 pour 100.

II. $1^{gr},5335$ de cristaux provenant d'une autre préparation ont donné 0,4785 d'oxyde de cuivre = 31,2 pour 100.

III. Craignant que, dans les expériences précédentes, la présence d'une certaine quantité d'humidité n'eût diminué la quantité de l'oxyde, je fis fondre légèrement le même nitrate dans un tube; le sel refroidi se prit en une masse radiée; 1,101 de celle-ci donnèrent 0,348 oxyde = 31,6. Ainsi, quoique je me fusse placé dans des conditions qui eussent dû plutôt augmenter la proportion de l'oxyde, je n'atteignis pas les 33 pour 100 exigés par la formule de M. Graham.

Il me paraît donc démontré que les prismes bleu foncé ne renferment pas la moitié de l'eau contenue dans le sel plus clair; mais il y en a les deux tiers, c'est-à-dire $N^2O^5, Cu^2O + 4$ Aq.

Cette formule exige 30,7 pour 100 d'oxyde; comme les cristaux s'effleurissent dans l'air sec et se déshydratent en-

core davantage, cela explique le léger excès d'oxyde que présentent mes déterminations.

Le nitrate de cuivre anhydre n'existe pas; les autres nitrates de la série magnésienne sont dans le même cas. Ne faut-il pas admettre, d'après cela, que l'eau de ces nitrates est inhérente à leur constitution et en fait un type différent des autres nitrates? Ce type serait tribasique et correspondrait aux phosphates ordinaires, tandis que les nitrates anhydres et unibasiques (K, Na, Pb, Ag, Ba) seraient les analogues des métaphosphates. Une circonstance viendrait à l'appui de cette manière de voir : c'est que les nitrates neutres de la série magnésienne sont acides au papier de tournesol, et représenteraient donc fort bien les sels acides d'un type tribasique : $N(H^2M)O^4$. Enfin il existe aussi une différence notable entre les nitrates anhydres (qu'on pourrait appeler métanitrates) et les nitrates magnésiens, sous le rapport de la manière dont ils se comportent quand on les chauffe : les premiers commencent par dégager de l'oxygène et se convertissent en nitrites; les seconds émettent de l'acide nitrique pur et se convertissent en sous-nitrates. Voilà certainement des différences bien plus tranchées encore que celles qui distinguent les métaphosphates des phosphates ordinaires.

Les nitrates de mercure appartiennent aussi à la catégorie de ces nitrates tribasiques correspondant aux phosphates. Si l'on représente, dans ma notation, les oxydes de mercure par Hg^4O et Hg^2O, il est évident que dans leurs sels respectifs H se trouvera remplacé par Hg pour les deutosels, et par Hg^2 pour les protosels; pour faire ressortir les analogies, représentons Hg (mercuricum) par $Hg\alpha$, et Hg^2 (mercurosum) par $Hg\beta$, et nous aurons

Protonitrate de mercure dimorphe..... $N(H\,Hg^2\beta)O^4$;
Deutonitrate cristallisé............... $N(H\,Hg^2\alpha)O^4$.

Ces deux sels ne s'obtiennent pas anhydres et se comportent comme ceux de la série magnésienne.

Enfin, en appliquant le même système de notation au sel mercuriel analysé dernièrement par M. Brooks (1), on trouve que c'est encore un nitrate du même type tribasique, renfermant à la fois du mercuricum et du mercurosum, c'est-à-dire

$$N\,(Hg\,\beta\,Hg\,\alpha^2)\,O^4.$$

Mais revenons au sous-nitrate de cuivre. On a vu que ce sel se précipite par l'addition de l'ammoniaque à la solution du nitrate cristallisé; cette formation d'un sous-sel par l'ammoniaque est plus générale qu'on ne le pense communément; cependant on peut aussi obtenir l'hydrate pur par le procédé suivant : Après avoir séparé le sous-nitrate à l'aide du filtre et l'avoir bien lavé, on le met en digestion, pendant quelques minutes, avec de l'ammoniaque caustique. Celle-ci produit alors du nitrate neutre ammoniacal avec le quart du cuivre, tandis que les trois autres quarts se séparent à l'état d'hydrate de cuivre; celui-ci est d'un bleu d'azur foncé et retient encore quelques traces d'ammoniaque; mais on n'a qu'à le dessécher à 130 degrés pour les en dégager : l'hydrate devient alors vert.

$0^{gr},964$ de cet hydrate ont donné 0,7845 d'oxyde de cuivre, c'est-à-dire 81,3 pour 100.

La formule

$$Cu\,H\,O$$

exige 81,6 pour 100.

Nitrate de plomb.

On admet généralement l'existence d'un très-grand nombre de sous-nitrates de plomb.

D'après mes expériences, on n'obtient que deux sous-nitrates bien-définis; tous les autres ne sont que des mélanges.

A. *Sous-nitrate biplombique.* — Il s'obtient en faisant

(1) *Journal de Pharmacie;* tome IX, p. 130.

bouillir de la litharge avec une solution de nitrate neutre, ou en ajoutant de l'ammoniaque à une solution de ce sel, et faisant dissoudre le précipité dans l'eau bouillante. Il se dépose alors sous la forme de fines aiguilles incolores.

I. 2gr,2 d'un sel obtenu avec la litharge et le sel neutre, cristallisés deux fois et séchés à 100 degrés, ont donné 1,718 d'oxyde de plomb.

II. 2gr,694 du même sel recristallisé ont donné 2,102 d'oxyde de plomb.

III. 1gr,2975 d'un sel obtenu en précipitant par l'ammoniaque en quantité insuffisante, filtrant et dissolvant dans l'eau bouillante, ont donné 0,042 d'eau.

IV. 1gr,413 du même sel ont donné 1,104 d'oxyde de plomb.

C'est-à-dire en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Oxyde de plomb	77,7	78,0	"	77,8
Eau	"	"	3,3	"

Cette composition est d'accord avec la formule déjà proposée par MM. Pelouze et Peligot.

Entre 200 et 230 degrés, ce sous-nitrate dégage de l'eau pure, non acide; on peut même chauffer le sel à 250 degrés, sans qu'il dégage aucune trace de vapeurs nitreuses. Le résidu conserve la forme des cristaux; il se dissout dans l'eau bouillante en régénérant le sel hydraté.

1gr,4145 d'un sel ainsi régénéré ont donné 1,104 d'oxyde de plomb, c'est-à-dire 78 pour 100 d'oxyde de plomb.

Le sel séché à 230 degrés présente donc la composition adoptée par MM. Berzelius et Chevreul.

Le sel cristallisé se représentera, dans la notation dualistique, par

$$N^2O^5,\ 2Pb^2O,\ H^2O;$$

cette formule exige :

Oxyde de plomb	78,0
Eau	3,2

Comme l'eau y est en combinaison si intime qu'elle persiste à 100 degrés et ne s'échappe qu'à une température très-supérieure, il est clair que ce sous-nitrate peut être *considéré* comme représentant un sel neutre du même type

tribasique dont j'ai parlé tout à l'heure; ce serait donc le correspondant du phosphate neutre de soude :

$N(HPb^2)O^4$	$P(HNa^2)O^4$.
Sous-nitrate de plomb.	Phosphate neutre de soude.

Par la dessiccation, il se convertit en un sel anhydre qui est évidemment le correspondant du pyrophosphate de soude; il n'y a qu'une différence de stabilité entre les nitrates et les phosphates correspondants.

B. *Sous-nitrate quadriplombique.* — Ce sel est le correspondant du sous-nitrate de cuivre que j'ai décrit plus haut. On l'obtient cristallisé et toujours de la même composition, par le procédé suivant :

On précipite le nitrate de plomb neutre par un excès d'ammoniaque, on filtre et on lave longtemps de manière à dissoudre le sous-nitrate précédent; quand les lavages ont été suffisamment prolongés, le résidu est jaunâtre, grenu, et se présente au microscope sous la forme de tables rectangulaires tronquées sur les arêtes. On lave ce résidu avec un peu d'eau bouillante fort légèrement acidulée par de l'acide nitrique destiné à enlever le peu de sous-carbonate qui pourrait s'y trouver; d'ailleurs, ce sous-carbonate est fort léger et reste en suspension dans le liquide, tandis que le sous-nitrate se dépose promptement. Séché à 100 degrés, ce nouveau sous-nitrate a donné les résultats suivants :

I. 2gr,404 de matière ont donné 2,039 d'oxyde de plomb.
II. 0gr,8735 d'une autre préparation ont donné 0,739 d'oxyde.
III. 1gr,357 d'une troisième préparation ont donné 1,147 de matière.
IV. 1gr,613 de matière ont donné 0,092 d'eau.

Ces analyses donnent :

	I.	II.	III.	IV.
Oxyde de plomb...........	84,8	84,6	84,6	"
Eau......................	"	"	"	5,6

La formule

$$N(H^3Pb^4)O^6 \text{ ou } N^2O^5,\ 4Pb^2O,\ 3H^2O,$$

semblable à celle du sous-nitrate de cuivre, exige :

Oxyde de plomb	84,7
Eau	5,1

Chauffé avec de l'ammoniaque, il se convertit en hydrate, et quand on fait bouillir longtemps, la matière devient rougeâtre ; cette conversion du sous-nitrate en hydrate s'opère aussi d'une manière partielle par le simple lavage avec de l'eau chargée d'ammoniaque.

J'ai fait de nombreux dosages d'autres sous-nitrates de plomb, précipités par l'ammoniaque dans différentes conditions ; jamais je n'ai pu obtenir des résultats constants, et j'ai aujourd'hui la conviction intime que ces précipités n'étaient autre chose que des mélanges des deux sels que je viens de décrire, entre eux ou avec de l'hydrate de plomb.

Hyponitrate de plomb.

Lorsqu'on chauffe du plomb métallique avec une solution de nitrate de plomb, on obtient, en premier lieu, un sel cristallisé en paillettes jaune-orangé, que M. Peligot considère comme un *hyponitrate* surbasique, ou, si l'on veut, comme une combinaison de nitrite et de nitrate avec excès de base :

$$N^2H^3Pb^4O^7 = \begin{cases} N^2O^5,\ 2Pb^2O,\ H^2O, \\ N^2O^3,\ 2Pb^2O,\ H^2O. \end{cases}$$

Mes expériences confirment la formule de M. Peligot.

I. $1^{gr},091$ de paillettes jaune-orangé, obtenus en chauffant équivalents égaux de plomb et de nitrate à 80 degrés, et séchés à 100 degrés, ont donné 0,876 d'oxyde de plomb = 80,3, c'est-à-dire exactement la quantité exigée par la formule.

II. Une autre préparation a donné, pour $1^{gr},771$ de matière, $1^{gr},424$ ou 80,4 pour 100 d'oxyde.

III. Je fis passer de l'acide hyponitrique (par la calcination du nitrate de plomb) dans de la litharge tenue en *suspension* dans l'eau, en agitant continuellement ; j'ob-

tins un liquide jaune et acide qui fut filtré et évaporé doucement. Pendant l'évaporation, il se dégagea quelques vapeurs acides. Par le refroidissement, le liquide déposa des paillettes semblables à celles que j'avais obtenues avec le plomb métallique et le nitrate.

$0^{gr},433$ de ces paillettes donnèrent 0,3465, c'est-à-dire 80 pour 100 d'oxyde de plomb.

IV. Une autre portion de la liqueur jaune fut précipitée par l'ammoniaque en quantité insuffisante, et le précipité jaune fut dissous dans l'eau bouillante; celle-ci laissa une petite quantité d'un sel blanc, amorphe, et la solution refroidie déposa des paillettes jaunes qui avaient encore la même composition que les précédentes; car $1^{gr},708$ donnèrent 1,364 = 80 pour 100 d'oxyde de plomb.

On voit donc que l'hyponitrate de M. Peligot peut s'obtenir directement avec la litharge et les vapeurs nitreuses; mais ce type salin est fort peu stable et ne donne pas d'autres hyponitrates par la double décomposition. J'ai ajouté du nitrate d'argent au liquide jaune produit par les vapeurs nitreuses et la litharge : il s'est immédiatement formé un abondant précipité jaunâtre qui fut dissous dans l'eau bouillante. Par le refroidissement, il se déposa sous forme de belles aiguilles minces et jaunâtres.

$0^{gr},355$ séchés au bain-marie ont donné 0,249 d'argent = 70,1 pour 100. Or le *nitrite d'argent* renferme précisément 70,1 pour 100 d'argent. L'hyponitrate d'argent ne paraît donc pas pouvoir s'obtenir.

Résumé.

Il résulte des expériences précédentes :

1°. Que la composition assignée par M. Graham au sous-nitrate de cuivre n'est pas exacte, mais doit se représenter par

$$N(Cu^4H^3)O^6,$$

ou bien

$$N^2O^5, 4Cu^2O, 3H^2O;$$

2°. Que le nombre des sous-nitrates de plomb n'est pas aussi grand qu'on le suppose, et qu'il n'existe que deux sous-nitrates bien déterminés et cristallisables :

$$N (Pb^2 H) O^4 \quad \text{et} \quad N (Pb^4 H^3) O^6,$$

ou bien

$$N^2O^5, 2Pb^2O, H^2O \quad \text{et} \quad N^2O^5, 4Pb^2O, 3H^2O;$$

3°. Que la composition de l'hyponitrate de plomb de M. Peligot est exacte.

RECHERCHES

Sur les combinaisons du phosphore avec l'azote;

PAR M. CH. GERHARDT.

Les chimistes admettent l'existence de deux *combinaisons du phosphore avec l'azote.*

L'une, composée de PN^2, se produit, selon M. Henri Rose (1), quand on soumet à l'action de la chaleur le protochlorure de phosphore ammoniacal; elle se forme également, suivant MM. Wöhler et Liebig (2), avec la combinaison d'ammoniaque et de perchlorure de phosphore.

L'autre phosphure d'azote a été obtenu par ces derniers chimistes en traitant par l'eau le produit de l'action de l'ammoniaque sur ce même perchlorure; ils le considèrent comme un hydrate du phosphure précédent, et lui assignent la formule

$$PN^2 + H^2O$$

Parmi les réactions qu'on a indiquées pour ces prétendus phosphures, il en est une qui semble singulièrement compliquée si les formules précédentes sont exactes : c'est la

(1) *Annales de Poggendorff;* t. XXVIII, p. 529.
(2) *Annalen der Pharm.;* t. XI, p. 139.

transformation de ces phosphures en phosphates et en ammoniaque par l'action de la potasse. Tout le phosphore se transformant en phosphate, et tout l'azote en ammoniaque, on ne retrouve pas, avec les formules des chimistes allemands, tous les éléments nécessaires à cette métamorphose. En effet, avec PN^2 et H^2O ou KHO, on ne peut pas obtenir du phosphate et de l'ammoniaque : il manque toujours une certaine quantité d'hydrogène (1)

$$PN^2 + 4H^2O + H = PH^3O^4 + 2NH^3.$$

D'un autre côté, l'action de l'ammoniaque sur les chlorures de phosphore devient aussi fort étrange, et sort des règles ordinaires; car elle suppose le dégagement simultané de gaz hydrogène libre

$$PCl^5 + 2NH^3 = PN^2 + 5HCl + H,$$

ou d'une combinaison hydrogénée particulière. La composition des chlorures est si intimement liée à celle des acides correspondants, qu'une semblable interprétation devient impossible du moment où la première réaction dont nous venons de parler ne s'effectue pas non plus dans le sens des formules adoptées par les chimistes allemands.

Enfin, ces formules sont aussi en désaccord avec les idées que nous avons émises, M. Laurent et moi, sur la composition des combinaisons azotées et phosphorées (2).

Il m'a donc semblé utile de soumettre à de nouvelles recherches ces prétendus phosphures d'azote. Je pense que les expériences suivantes paraîtront aux chimistes assez concluantes pour mettre hors de doute la composition de ces combinaisons, et pour fixer la place qu'il convient de leur assigner dans la classification des corps de la chimie;

---

(1) Je dois rappeler que je dédouble la formule de l'acide phosphorique

$$\frac{P^2O^5 + 3H^2O}{2} = PH^3O^4.$$

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences.*

mais le précipité se redissout complétement dans l'acide nitrique.

On peut aussi, pour avoir plus promptement un produit pur, le faire bouillir pendant quelque temps avec de la potasse diluée, puis avec de l'acide nitrique faible, et enfin avec de l'eau; cependant ce mode de purification présente un inconvénient en ce que le produit donne de très-fréquents soubresauts quand on porte en ébullition la potasse ou l'acide où il se trouve en suspension.

On reconnaît la pureté du produit en le chauffant dans un petit tube. S'il est entièrement pur, il ne donne pas de sublimé de sel ammoniac; on arrive à ce degré de pureté par de fréquents lavages à l'eau bouillante.

Desséché au bain-marie, le corps ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre blanche et insipide dont j'ai déterminé la composition de la manière suivante :

Pour doser le phosphore, on a mélangé la matière avec de la litharge en poudre fine et provenant de la calcination du nitrate pur; puis le tout ayant été arrosé d'acide nitrique pur, on a évaporé et calciné; l'excédant de poids sur la litharge employée donna la quantité de P^2O^5, qui est restée en combinaison avec elle.

L'hydrogène se dose comme s'il s'agissait d'une matière organique, en la brûlant avec de l'oxyde de cuivre.

On détermine l'azote à l'état d'ammoniaque en calcinant la matière avec un mélange de soude et de chaux, d'après les prescriptions de MM. Will et Varrentrapp; mais, comme elle dégage du gaz ammoniac pur, il faut, pour éviter les absorptions, brûler en même temps une certaine quantité de sucre, de manière à former des gaz permanents non absorbables par l'acide chlorhydrique.

I. $0^{gr},6535$ de matière, calcinés avec oxyde de plomb et acide nitrique, ont donné 0,596 P^2O^5.

II. $0^{gr},425$ d'une autre préparation ont donné 0,384 P^2O^5.

III. $0^{gr},466$ de matière ont donné 0,160 d'eau.

IV. $0^{gr},6085$ d'une nouvelle préparation ont donné 0,214 d'eau.

V. $0^{gr},602$ de matière ont donné 0,220 d'eau.

VI. $0^{gr},4055$ de matière ont donné 2,330 de chloroplatinate d'ammoniaque.

VII. $0^{gr},275$ d'une autre préparation ont donné 1,560 de chloroplatinate d'ammoniaque.

Ces nombres donnent en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Phosphore..........	40,5	40,2	"	"	"	"	"
Hydrogène..........	"	"	3,8	3,9	4,0	"	"
Azote..............	"	"	"	"	"	34,8	35,2

On en tire les relations suivantes :

P..............	200,00	40,5
H^2..............	18,75	3,8
N^2..............	175,00	35,4
O..............	100,00	20,3
	493,75	100,0

La composition précédente diffère par 1 équivalent d'hydrogène de celle qui a été adoptée par MM. Wöhler et Liebig : mon dosage de phosphore s'accorde entièrement avec le leur (40,6 pour 100); mon azote est bien plus fort que celui qu'ils avaient obtenu à l'état de gaz (28,5 pour 100); mais ces chimistes conviennent eux-mêmes que leur méthode avait été défectueuse, attendu que le gaz azote était toujours accompagné de vapeurs nitreuses qui s'absorbaient par la potasse. Il n'y a donc, à proprement parler, que l'hydrogène sur lequel nous ne soyons pas d'accord. Remarquez que MM. Wöhler et Liebig n'ont obtenu que 24,27 pour 100 d'eau, tandis que mes déterminations ne m'en ont jamais donné moins de 34 pour 100, et certes ce n'est pas pour avoir opéré sur un produit encore humide; car, après avoir été séché à 100 degrés, je l'ai maintenu pendant quatre heures à la température de 220 degrés, *et il n'a pas dégagé une trace d'eau.* Mais, à cette température, il commence à dégager de l'ammoniaque sans changer d'aspect; il est donc à présumer que

les chimistes allemands auront chauffé trop fort leur matière avant de la soumettre à l'analyse par l'oxyde de cuivre. Je ne saurais trouver d'autre explication à l'erreur qu'ils ont commise dans le dosage de l'hydrogène.

Voici d'ailleurs une réaction qui prouve l'exactitude de mes analyses et de ma formule. Si l'on humecte légèrement le corps blanc, que je désignerai à l'avenir sous le nom de *phosphamide*, et qu'on le porte brusquement au rouge dans un tube de verre fermé par un bout comme ceux qui servent aux combustions organiques, il fond et dégage des torrents d'ammoniaque; si on retire alors la matière du feu, on a un verre transparent, incolore et déliquescent, qui n'est autre chose que de l'acide métaphosphorique avec un peu de métaphosphate d'ammoniaque. La solution de ce produit est fort acide et présente les réactions suivantes: elle dégage beaucoup d'ammoniaque par la potasse; fait effervescence avec les carbonates; précipite les sels d'argent en blanc soluble dans l'acide nitrique; précipite également en blanc le nitrate de baryte et les sels de plomb; précipite en blanc l'albumine.

Pour faire cette réaction, il suffit de prendre de la phosphamide simplement séchée à l'air; elle retient toujours assez d'humidité pour éprouver cette métamorphose sans qu'on ait besoin de l'humecter exprès. Mais une fois desséchée au bain-marie, elle ne se comporte plus ainsi; la calcination en vase clos lui fait alors éprouver une transformation d'un autre ordre sur laquelle nous reviendrons tout à l'heure.

La métamorphose de la phosphamide sous l'influence de la chaleur et de l'humidité se vérifie par l'équation suivante :

$$PH^3N^2O + 2H^2O = PHO^3,\ NH^3 = NH^3.$$

On sait que le métaphosphate d'ammoniaque se décompose lui-même par la chaleur en acide métaphosphorique et en ammoniaque.

Si l'on compare la composition de la phosphamide avec celle du phosphate d'ammoniaque ordinaire, on remarque qu'elle renferme les éléments du phosphate d'ammoniaque neutre moins 3 équivalents d'eau :

$$PH^3O^4,\ 2NH^3 - 3H^2O = PH^3N^2O.$$

Comme les métaphosphates se convertissent en phosphates par l'assimilation des éléments de l'eau, le nom de phosphamide me paraît donc entièrement justifié; d'ailleurs, ce corps peut se convertir directement en phosphate, si l'on y fait agir de la potasse en fusion ; la potasse en solution ne l'attaque pas, mais la potasse fondante le convertit immédiatement en phosphate tribasique et en ammoniaque qui se dégage. Le produit, neutralisé par l'acide nitrique, donne alors par le nitrate d'argent un précipité de phosphate triargentique $P\,Ag^3\,O^4$ d'un jaune serin. On a donc

$$PH^3N^2O + 3KHO = PK^3O^4 + 2NH^3.$$

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant ne dissout pas la phosphamide; mais l'acide sulfurique concentré la dissout à chaud en dégageant du gaz sulfureux.

Action de la chaleur sur la phosphamide.

Biphosphamide. — Le phosphate d'ammoniaque neutre peut perdre, par la chaleur, 1 équivalent d'ammoniaque et se transformer en phosphate acide ou biphosphate; par une réaction tout à fait semblable, la phosphamide se convertit en *biphosphamide.*

Il suffit, pour effectuer cette dernière métamorphose, de prendre de la phosphamide *bien sèche,* et de la maintenir assez longtemps au rouge sombre, à l'abri de l'air, par exemple dans un long tube en verre fermé par un bout. La phosphamide perd ainsi, à l'état d'ammoniaque, la moitié de son azote et la totalité de son hydrogène ; elle ne change presque pas d'aspect, seulement elle devient légèrement

grisâtre, mais cette teinte me paraît accidentelle, et provient sans doute d'une trace de matière organique, peut-être de papier, qui adhère à la phosphamide quand on la détache du filtre. La présence de la moindre trace d'humidité dans la phosphamide employée se trahit par la fusion des parcelles où la réaction s'établit, et le produit renferme alors de l'acide métaphosphorique.

I. $0^{gr},592$ de matière ont donné 0,675 P^2O^5.

II. $0^{gr},625$ d'une autre préparation ont donné 0,725 P^2O^5.

III. $0^{gr},404$ de matière ont donné 1,403 de chloroplatinate.

Ces déterminations se traduisent de la manière suivante :

	I.	II.	III.
Phosphore................	50,8	50,4	"
Azote.....................	"	"	22,4

Elles conduisent aux rapports que voici :

P..................	200,0	51,6
N..................	87,5	22,6
O..................	100,0	25,8
	387,5	100,0

Le phosphore trouvé est un peu plus faible que le phosphore calculé, mais il est extrêmement difficile d'avoir ce produit entièrement exempt de phosphamide, à moins de chauffer très-fort, ce qui détermine une réaction partielle entre la matière et le verre qui se ramollit. Dans deux autres expériences, j'ai obtenu 46,6 et 47,6 pour 100 de phosphore; mais la matière dégagea encore de l'ammoniaque quand elle fut de nouveau soumise à l'action de la chaleur.

Au reste, la composition de la biphosphamide se trouve parfaitement établie par les réactions que détermine l'action combinée de la chaleur et de l'eau ou de la potasse. Placée dans les mêmes circonstances que la phosphamide, elle se comporte identiquement de la même manière : calcinée à l'état humide, dans un tube, elle donne de l'acide métaphosphorique et de l'ammoniaque; fondue avec de la

potasse, elle donne du phosphate tribasique et de l'ammoniaque. On a donc

$$PNO + 2H^2O = PHO^3 + NH^3,$$
$$PNO + 3KHO = PK^2O^4 + NH^3.$$

La biphosphamide est du biphosphate d'ammoniaque moins 3 équivalents d'eau ; elle est pulvérulente, insipide et insoluble comme le corps avec lequel on l'obtient.

Cette nouvelle amide me paraît mériter toute l'attention des chimistes ; c'est la première amide non hydrogénée, et, à ce titre, elle doit singulièrement embarrasser les partisans des radicaux et de la théorie dualistique. Elle nous servira tout à l'heure à expliquer certaines discordances entre l'expérience et la théorie.

Décomposition de la chlorophosphamide par la chaleur.

Phospham. — Les deux amides précédentes sont oxygénées et nécessitent, pour se former, l'intervention des éléments de l'eau ; elles ne peuvent prendre naissance si l'on exclut ce liquide et qu'on décompose par la chaleur le produit de l'action de l'ammoniaque sèche sur le perchlorure de phosphore également sec. Cependant, en considérant l'avidité avec laquelle ce perchlorure attire l'humidité pour se transformer en chloroxyde, on reconnaît l'impossibilité où l'on se trouve d'éviter complétement la formation de la phosphamide, et par conséquent la présence de la biphosphamide dans tout produit préparé par la calcination de la chlorophosphamide.

Les expériences suivantes mettront ce point hors de doute.

A. Je fis passer de l'ammoniaque en excès sur du perchlorure de phosphore sec et distillé ; le produit fut pulvérisé plusieurs fois ; soumis de nouveau à l'action du gaz, jusqu'à ce qu'il ne s'en absorbât plus, et calciné au rouge pendant un quart d'heure, il se volatilisa du sel ammoniac et de *l'acide chlorhydrique*. Le dégagement de ce dernier

est important et va nous servir à trouver la clef de la réaction. Le résidu constitue le prétendu phosphure d'azote, ou, comme je l'appelle, le *phospham*.

I. $0^{gr},3795$ du produit calciné avec l'oxyde de cuivre ont donné 0,023 d'eau.

II. $0^{gr},440$ du même produit calciné avec de l'oxyde de plomb ont donné 0,035 d'eau.

III. $0^{gr},506$ d'un autre produit qui avait été maintenu au rouge dans un courant de gaz ammoniac ont donné, avec l'oxyde de cuivre, 0,040.

IV. $0^{gr},533$ du même produit ont donné avec de l'oxyde de plomb et de l'acide nitrique, 0,050.

Ces expériences donnent en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Phosphore	"	"	"	50,4
Hydrogène	0,67	0,88	0,88	"

B. Voici un autre procédé qui a été indiqué par MM. Liebig et Wöhler. Du sel ammoniac sublimé fut disposé dans un long tube placé sur une grille à analyses, et chauffé à l'aide de quelques charbons, pendant qu'on y faisait passer des vapeurs de perchlorure de phosphore. Le produit fut *lavé* et calciné au rouge : il dégagea, outre le sec ammoniac, *de l'ammoniaque libre*.

Ce produit a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},230$ de matière ont donné 0,008 d'eau.

II. $0^{gr},635$ de matière ont donné 0,720 P^2O^5.

	I.	II.
Phosphore	"	50,4
Hydrogène	0,34	"

La formule

$$PHN^2$$

exigerait :

P	200,00	52,5
H	6,25	1,6
N^2	175,00	45,9
	381,25	100,0

Malgré le peu d'accord entre le calcul et les nombres

précédents, il eût été inutile de continuer les analyses; on va comprendre mes raisons.

M. Henri Rose avait trouvé dans le phosphure d'azote, préparé avec le protochlorure de phosphore ammoniacal, des quantités de phosphore variant entre 53,09 et 50,8; des quantités d'hydrogène variant entre 0,23 et 1,25, et des quantités d'azote variant entre 30,1 et 35,3. De leur côté, MM. Wöhler et Liebig avaient obtenu, avec un produit préparé avec le perchlorure et le sel ammoniac, 51,0 à 50,5 de phosphore, ainsi que des quantités d'hydrogène (elles ne sont pas indiquées), qu'ils considèrent comme accidentelles; leur opinion à cet égard leur paraît d'autant plus fondée, qu'ils n'ont jamais obtenu une quantité d'eau assez forte pour leur permettre d'adopter la présence d'un équivalent d'hydrogène (1,6 pour 100) dans le soi-disant phosphure d'azote. Moi-même, on vient de le voir, je n'ai pas non plus atteint ce chiffre.

Ne pouvant espérer de décider la question par de nouvelles analyses, j'ai eu recours à une métamorphose, c'est-à-dire à une analyse indirecte : j'ai donc essayé de convertir le phospham en acide métaphosphorique et en ammoniaque, par le même procédé que les deux amides précédentes.

Cette métamorphose réussit aisément; il suffit d'humecter légèrement le phospham et de le traiter comme ces dernières. La petite quantité de chlore qu'il renferme ordinairement se dégage alors à l'état de sel ammoniac; cependant dans l'appréciation de la réaction, on peut négliger entièrement ce produit qui ne se trouve dans la matière que par suite d'une action incomplète de l'ammoniaque sur le perchlorure. Or

$$PHN^2 + 3H^2O = PHO^3, NH^3 + NH^3.$$

La formule

$$PHN^2$$

est donc la seule admissible; mais comment se fait-il, ce-

pendant, que l'on n'atteigne pas à l'analyse les 1,6 pour 100 d'hydrogène exigés par cette formule?

La raison en est aisée à saisir. On ne peut éviter dans les manipulations nécessitées par la préparation du phospham, que le perchlorure de phosphore n'attire de l'humidité; or l'ammoniaque en présence de l'humidité donne, avec ce perchlorure, de la phosphamide: par la calcination, celle-ci perd tout son hydrogène à l'état d'ammoniaque, en se transformant en biphosphamide; il en résulte donc cette conséquence paradoxale au premier abord, que l'humidité cause le manque d'hydrogène qu'on observe dans les analyses du phospham. Cela est si vrai qu'en lavant, par exemple, à l'eau chaude le phospham déjà calciné, et le soumettant ensuite à une nouvelle calcination, on obtient bien moins d'hydrogène qu'avec du phospham qui n'a pas subi un lavage; c'est que l'eau en transforme une partie en phosphamide, laquelle se convertit en biphosphamide par la calcination. Cette circonstance ressort d'une manière bien frappante dans les analyses que j'ai rapportées plus haut : l'échantillon B, préparé avec le sel ammoniac et le perchlorure, avait été lavé; par une nouvelle calcination, *il dégagea de l'ammoniaque*, et le produit ne donna plus que 0,23 hydrogène, tandis que les autres échantillons, analysés sans avoir été lavés, en donnèrent jusqu'à 0,88 pour 100.

Le phospham renferme donc toujours une certaine quantité de biphosphamide; on a vu que ce corps ne renferme pas d'hydrogène. Par un hasard singulier, le poids atomique de l'azote n'est pas fort éloigné de celui de l'oxygène, de sorte que la biphosphamide PNO et le phospham pur PHN^2 donnent à l'analyse des quantités de phosphore aussi peu éloignées : la biphosphamide renferme en effet 51,6, et le phospham 52,5 pour 100 de phosphore; de sorte que le phospham peut renfermer beaucoup de biphosphamide sans que les dosages du phosphore en soient notablement affectés.

D'un autre côté, comme la biphosphamide ne renferme que 22,6 pour 100 d'azote, il est évident que l'azote devra présenter des pertes assez considérables sur la quantité (45,9 pour 100) exigée par la formule du phospham; ce fait se trouve confirmé par les nombreux dosages de M. Henri Rose.

Enfin, une autre circonstance influe aussi sur l'hydrogène et sur l'azote, sans porter grand préjudice à la proportion du phosphore, déterminée d'après la méthode indiquée plus haut : c'est la présence du chlore dans le produit, par suite d'une réaction incomplète. La présence du chlore diminue nécessairement les proportions de phosphore, d'azote et d'hydrogène; mais comme on pèse comme phosphate tout le chlorure de plomb qui s'est produit en même temps, et qu'une même quantité d'oxyde de plomb donne des quantités peu différentes de chlorure et de phosphate (1), il en résulte une certaine compensation pour le phosphore.

Ceci explique pourquoi, dans les dosages du phospham renfermant encore de la matière chlorée, les pertes sur le phosphore sont bien moindres que sur les autres éléments recueillis isolément. Ce n'est pas, comme le pensent les chimistes allemands, du sel ammoniac qui s'y trouve encore à l'état de mélange, mais c'est de la chlorophospha-

---

(1) L'hydrogène étant égal à 1, on a pour le phosphate de plomb:

P	32
Pb^3	312
O^4	64
	408

et pour 3 équivalents de chlorure (renfermant la même quantité de plomb):

Pb^3	312
Cl^3	108
	420

Les nombres 420 et 408 sont assez rapprochés pour que la présence du chlorure ne *devienne pas bien sensible* dans les dosages.

mide ou un produit chloré semblable qui se convertit en sel ammoniac en présence de l'eau, en même temps que le phosphore s'acidifie; car, quelque prolongée que soit la calcination du phospham sec, on ne parvient pas à expulser ce sel ammoniac, tandis qu'il paraît immédiatement, en même temps que l'acide métaphosphorique et l'ammoniaque, quand on calcine le phospham humecté.

De tous ces faits, je crois pouvoir conclure avec certitude que le prétendu phosphure d'azote n'existe pas, et que le corps désigné sous ce nom est un mélange de trois choses; il renferme, selon moi: 1° de la biphosphamide; 2° un composé formé de phosphore, d'azote et d'hydrogène, que j'appelle phospham; 3° un corps chloré que je n'ai pu isoler, mais qui a la propriété de se convertir en phosphamide et en sel ammoniac au contact de l'eau. Pour avoir le phospham PHN^2 entièrement pur, il faut deux conditions: 1° une réaction complète entre le perchlorure de phosphore et l'ammoniaque; 2° l'absence de toute humidité.

Dans la calcination de ces composés phosphorés, il faut éviter l'emploi de creusets en argent ou en platine, car ces vases s'attaquent singulièrement vite. Il est bien entendu, d'ailleurs, que la calcination doit se faire à l'abri de l'air; les amides phosphorées s'oxygènent à cette haute température et répandent alors des vapeurs d'anhydride phosphorique.

Réaction entre le perchlorure de phosphore et l'ammoniaque.

Exprimée de la manière la plus simple, l'action de l'ammoniaque sur le perchlorure de phosphore se représenterait ainsi :

$$PCl^5 + 2NH^2 = PHN^2 + 5HCl;$$

c'est-à-dire que volumes égaux d'ammoniaque et de perchlorure de phosphore équivalent à du phospham plus de l'acide chlorhydrique.

Ces produits, cependant, ne représentent que l'action finale. Il se forme évidemment, dans une première action, une substance chlorée, la chlorophosphamide, laquelle se détruit par la chaleur, en dégageant de l'acide chlorhydrique :

$$PCl^5 + 2NH^3 = \underset{\text{Chlorophosphamide}}{PCl^3 N^2 H^4} + 2HCl;$$

par la chaleur,

$$PCl^3 N^2 H^4 = 3HCl + \underset{\text{Phospham.}}{PHN^2}$$

L'acide chlorhydrique de la première équation se dégage à l'état libre, ou sous forme de sel ammoniac, et le sel ammoniac reste mélangé avec la chlorophosphamide ; ce mélange, soumis à la calcination, dégage une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique et produit le phospham.

Il est remarquable que le perchlorure de phosphore se scinde dans ces circonstances, comme si le chlore se trouvait sous deux formes distinctes :

$$PCl^3, Cl^2.$$

En effet, l'ammoniaque ne s'empare d'abord que de Cl^2, et le reste du chlore ne disparaît que par une réaction ultérieure. N'est-ce pas là un fait de plus à ajouter à ceux que nous a signalés M. Cahours dans la manière d'être du perchlorure de phosphore? L'ammoniaque ne se comporte-t-elle pas comme d'autres corps hydrogénés, comme l'eau et comme l'hydrogène sulfuré, en portant sa première attaque sur les 2 équivalents de chlore que le protochlorure de phosphore a fixés pour devenir perchlorure? Cette analogie frappante est une preuve de plus en faveur de l'exactitude de mes formules.

Passons à l'action de l'eau sur le perchlorure ammoniacal. Si, au lieu de calciner ce produit purement et simplement, on le délaye dans l'eau, la liqueur s'acidifie et l'on obtient la phosphamide ; on a donc

$$PCl^3 N^2 H^4 + H^2O = 3HCl + \underset{\text{Phosphamide}}{PH^3 N^2 O}.$$

L'interprétation prend une forme non moins simple dans le cas où l'action de l'ammoniaque serait incomplète, où l'on aurait, par exemple,

$$P\,Cl^5 + NH^3 = P\,Cl^4\,NH^2 + H\,Cl,$$
$$P\,Cl^4\,NH^2 = 2H\,Cl + P\,Cl^2\,N\,;$$

la chaleur donnerait alors un corps chloré et non hydrogéné, que le contact de l'eau pourrait convertir en acide chlorhydrique, acide métaphosphorique et ammoniaque, puisque

$$P\,Cl^2\,N + 3\,H^2\,O = PH\,O^3 + 2\,H\,Cl + NH^3.$$

Dans quelques préparations de perchlorure ammoniacal, j'ai observé, comme MM. Liebig et Wöhler, la formation simultanée d'une très-petite quantité d'une matière odorante et camphrée; mais il m'a été impossible de la reproduire en quantité un peu notable, et il m'est arrivé même de n'en pas obtenir du tout. Néanmoins MM. Liebig et Wöhler considèrent la formation de ce produit comme accompagnant nécessairement celle du phospham; mais les métamorphoses de ce corps, ainsi que des deux autres amides, démontrent, jusqu'à l'évidence, que l'opinion de ces chimistes est erronée. La matière camphrée est un produit accidentel ou secondaire formé je ne sais dans quelles conditions particulières (1).

Conclusions.

Les expériences qui viennent d'être exposées peuvent se résumer de la manière suivante:

---

(1) MM. Liebig et Wohler y ont trouvé 58,3 de chlore, et de 9,72 à 11,2 d'azote déterminé à l'état de gaz; le phosphore a été dosé par différence. Ils représentent ces nombres par $P^3\,N^2\,Cl^5$; cette formule ne présente aucune vraisemblance et ne saurait se développer d'une manière simple, avec l'ammoniaque et le perchlorure de phosphore. La formule

$$P\,Cl^2\,N$$

serait peut-être plus exacte; elle exigerait 61,0 de chlore et 11,8 d'azote. Mais *attendons de meilleures expériences.*

1°. L'ammoniaque, en agissant sur le perchlorure de phosphore à la température ordinaire, produit du sel ammoniac et de la chlorophosphamide $PCl^3N^2H^4$. C'est ce mélange qui a été considéré à tort comme une combinaison directe de perchlorure et d'ammoniaque.

2°. Sous l'influence de la chaleur, la chlorophosphamide produit de l'acide chlorhydrique et un composé à la fois phosphoré, hydrogéné et azoté, le phospham PHN^2, dont la propriété caractéristique est de fixer les éléments de l'eau, sous l'influence de la chaleur, pour se convertir en acide métaphosphorique et en ammoniaque.

3°. L'eau décompose la chlorophosphamide en produisant de l'acide chlorhydrique et une nouvelle amide, la phosphamide PH^3N^2O, qui, sous l'influence combinée de l'eau et de la chaleur, se comporte comme le phospham. Cette amide représente le phosphate d'ammoniaque neutre, moins 3 équivalents d'eau.

4°. Soumise à l'action de la chaleur seule, la phosphamide perd la moitié de son azote et la totalité de son hydrogène à l'état d'ammoniaque, et se convertit en une autre amide, la biphosphamide PNO, remarquable en ce qu'elle ne contient pas d'hydrogène. Cette troisième amide peut se métamorphoser comme les deux précédentes.

5°. Traitées par la potasse en fusion, ces trois amides se convertissent en phosphates tribasiques, en dégageant du gaz ammoniac; elles représentent, par conséquent, les amides de l'acide phosphorique.

6°. Les deux corps connus sous le nom de phosphures d'azote n'ont pas cette composition.

OBSERVATIONS

De l'intensité du magnétisme terrestre en France, en Suisse et en Savoie;

PAR M. A. BRAVAIS.

Pendant le voyage que MM. Martins, Lepileur et moi avons fait en 1844 dans les Alpes, j'ai eu l'occasion d'observer l'intensité horizontale du magnétisme terrestre à des hauteurs très-variables au-dessus du niveau de la mer, depuis Paris jusqu'au sommet du Mont-Blanc. J'avais espéré que ces observations pourraient mettre en évidence le décroissement présumé de la force magnétique terrestre, à mesure que l'on s'élève dans l'atmosphère. Quoique je ne puisse me flatter d'avoir réussi dans cette détermination délicate, je crois devoir publier les résultats que j'ai obtenus, et indiquer quelles sont les causes d'erreur qui la rendent si difficile.

J'ai employé la méthode des oscillations; j'avais pour instrument une boussole ordinaire d'intensité horizontale, et, pour mesurer le temps, une montre *à arrêt* de Jacob, battant 320 coups par minute, et que je comparais, avant et après l'observation, avec un excellent chronomètre de Winnerl.

Deux de mes quatre aiguilles m'avaient été livrées, en 1838, par notre célèbre artiste M. Gambey (aiguille n° 12 et aiguille n° 13). Pendant le voyage, je les ai constamment tenues *accouplées*, c'est-à-dire qu'elles étaient juxtaposées parallèlement, les pôles de noms contraires en regard, et leurs centres écartés d'environ 22 millimètres.

Mes deux autres aiguilles (aiguille n° 1 et aiguille n° 2) m'avaient été fournies par M. Froment; aimantées depuis peu, elles ont éprouvé des pertes de magnétisme plus considérables que les précédentes. Je les ai pareillement accouplées, les plaçant à 28 millimètres de distance l'une de

l'autre. Les observations de l'aiguille n° 1, heureusement peu nombreuses, ont été fort discordantes, et j'ai cru devoir, en conséquence, les rejeter complétement.

L'amplitude *totale* des oscillations à l'origine était de 40 à 36 degrés. On atteignait ainsi facilement la 200e et même la 220e oscillation simple.

Réduction aux arcs infiniment petits. — Pour effectuer cette réduction, dans le cas des amplitudes finies et égales à A (A étant l'amplitude *totale*), je me suis servi de la formule connue

$$1+\left(\frac{1}{2}\sin\frac{1}{4}A\right)^2+\left(\frac{1.3}{2.4}\sin^2\frac{1}{4}A\right)^2+\left(\frac{1.3.5}{2.4.6}\sin^3\frac{1}{4}A\right)^2+\ldots$$

J'ai calculé ce facteur de degré en degré, jusqu'au cinquième chiffre décimal.

Soit Δ la durée inconnue de l'oscillation infiniment petite de l'aiguille. Le temps ayant été noté à chaque $n^{ième}$ oscillation (ici n était égal à 20), soient $t_0, t_1, \ldots, t_m$ les époques des lectures.

Je calcule les valeurs approchées $\Delta_0, \Delta_1, \Delta_2, \ldots,$ de la durée Δ, par les formules

$$(1)\quad \begin{cases} \Delta_0 = \dfrac{t_m - t_0}{mn} - a_0, \\ \Delta_1 = \dfrac{t_{m-1} - t_1}{(m-2)n} - a_1, \\ \Delta_2 = \dfrac{t_{m-2} - t_2}{(m-4)n} - a_2, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

$a_0, a_1, a_2, \ldots$ étant les réductions aux arcs infiniment petits. Il reste à déduire de ces moyennes partielles la valeur la plus probable de Δ par le principe des moindres carrés des erreurs.

Calcul de la durée d'oscillation la plus probable. — On démontre facilement que, pour que la somme des carrés des erreurs soit un minimum, « il faut faire concourir cha-

» que valeur partielle Δ_0, Δ_1, Δ_2,... à la formation de la » moyenne générale, proportionnellement au carré du » nombre d'oscillations dont dérive chacune de ces valeurs », ce qui, traduit en langage algébrique, donne l'équation

$$\Delta = \frac{\Delta_0 m^2 + \Delta_1 (m-2)^2 + \Delta_2 (m-4)^2 + \ldots}{m^2 + (m-2)^2 + (m-4)^2 + \ldots}. \tag{2}$$

Pour m égal à 10 ou à 11 (comme cela était le cas dans mes observations), j'ai trouvé que l'on avait un degré d'approximation suffisant en remplaçant l'équation (2) par

$$\Delta = \frac{3\Delta_0 + 2\Delta_1 + \Delta_2}{6}. \tag{3}$$

C'est au moyen de cette dernière formule que j'ai effectué toutes mes déterminations.

Correction pour la marche de la montre. — En nommant χ l'intervalle de temps écoulé entre les deux comparaisons, et compté sur le chronomètre (dont la marche diurne est supposée nulle); en nommant μ le même intervalle de temps compté sur la montre à arrêt, et désignant par τ la durée en secondes de temps moyen, j'ai calculé τ par la formule

$$\log \tau = \log \Delta + \log \mu - \log \chi. \tag{4}$$

Correction pour la température de l'aiguille. — Soit maintenant τ_0 la durée des oscillations qu'aurait effectuées l'aiguille, si sa température, au lieu d'être égale à la température observée t, eût été égale à zéro; on a entre τ et τ_0 la relation

$$\tau_0 = \tau(1 - \alpha t). \tag{5}$$

Le coefficient α est constant sur la même aiguille, mais variable d'une aiguille à une autre, suivant la nature de l'acier, le degré de sa trempe, etc. : il faut donc le déterminer expérimentalement.

Je me suis servi pour cela du procédé qu'avait déjà em-

ployé M. Forbes (1). Dans une chambre dont la température, de 10 à 30 degrés, était sensiblement stationnaire, j'observais la durée d'oscillation à la température ambiante. J'enveloppais ensuite de glace tout mon appareil, ménageant seulement les ouvertures nécessaires pour que l'observation fût possible. Le thermomètre interne étant devenu stationnaire vers $+1°$ ou $+2°$, j'observais dans ces nouvelles conditions : la glace étant enlevée, et la température redevenue sensiblement égale à celle de l'enceinte, je faisais une troisième observation.

J'avais ainsi trois systèmes de valeurs (τ, t), (τ', t'), (τ'', t''). Pour déterminer α par la méthode des moindres carrés, on prendra les moyennes $\left(\frac{\tau+\tau'+\tau''}{3}, \frac{t+t'+t''}{3}\right)$; puis, faisant $\frac{\tau+\tau'+\tau''}{3} - \tau = \varepsilon$, $\frac{t+t'+t''}{3} - t = e$, déterminant de même ε', e', ε'', e'', on posera

$$(6) \qquad \alpha\tau_0 = \frac{\frac{\varepsilon}{e}e^2 + \frac{\varepsilon'}{e'}e'^2 + \frac{\varepsilon''}{e''}e''^2}{e^2 + e'^2 + e''^2}.$$

On en déduira $\alpha\tau_0$, et, par suite, le coefficient α.

Voici le résumé des observations qui m'ont servi à déterminer α sur mes différentes aiguilles :

AIGUILLE N° **12**.

	h m	s	°
Le 24 novembre 1844 à..	0.19	$\tau = 3{,}0417$	$t = +11{,}00$
	1.15	$\tau' = 3{,}0348$	$t' = +1{,}35$
	4.23	$\tau'' = 3{,}0450$	$t'' = +14{,}30$

d'où $\alpha = 0{,}000254$.

	h m	s	°
Le 8 juin 1845 à.........	3.12	$\tau = 3{,}0468$	$t = +20{,}30$
	4.36	$\tau' = 3{,}0306$	$t' = +1{,}60$
	7.19	$\tau'' = 3{,}0453$	$t'' = +18{,}30$

d'où $\alpha = 0{,}000286$.

---

(1) *Transactions of the Royal Society of Edimburgh*; t. XIV, p. 7.

AIGUILLE N° 15.

	h m	s	o
Le 24 novembre 1844 à...	2.20	$\tau' = 2,8950$	$t' = +\ 1,45$
	3.48	$\tau'' = 2,9182$	$t'' = +\ 17,05$

La première observation n'a pas été faite : $\alpha = 0,000510$.

	h m	s	o
Le 8 juin 1845 à........	4. 5	$\tau = 2,9129$	$t = +\ 20,40$
	4.49	$\tau' = 2,8964$	$t' = +\ 1,90$
	6.49	$\tau'' = 2,9071$	$t'' = +\ 16,70$

d'où $\alpha = 0,00282$.

	h m	s	o
Le 15 juin 1845 à.......	2.36	$\tau = 2,9158$	$t = +\ 23,60$
	3.39	$\tau' = 2,8960$	$t' = +\ 1,50$
	5. 6	$\tau'' = 2,9127$	$t'' = +\ 21,25$

d'où $\alpha = 0,00300$.

AIGUILLE N° 1.

	h m	s	o
Le 13 décembre 1844 à...	11.34	$\tau = 2,7643$	$t = +\ 12,75$
	0.42	$\tau' = 2,7583$	$t' = +\ 0,70$
	2. 5	$\tau'' = 2,7623$	$t'' = +\ 9,30$

d'où $\alpha = 0,00178$.

	h m	s	o
Le 21 décembre 1844 à...	1. 0	$\tau = 2,6485$	$t = +\ 15,20$
	3.28	$\tau' = 2,6425$	$t' = +\ 0,80$
	4.40	$\tau'' = 2,6466$	$t'' = +\ 9,50$

d'où $\alpha = 0,000159$.

Les observations du 13 et du 21 décembre n'ont pas ét faites dans la même salle.

AIGUILLE N° 2.

	h m	s	o
Le 21 décembre 1844 à...	1.44	$\tau = 2,4896$	$t = +\ 12,40$
	2.52	$\tau' = 2,4874$	$t' = +\ 1,10$
	5.10	$\tau'' = 2,4909$	$t'' = +\ 10,10$

d'où $\alpha = 0,000113$.

	h m	s	o
Le 29 juin 1845 à........	1.24	$\tau = 2,5023$	$t = +\ 19,90$
	2.40	$\tau' = 2,4941$	$t' = +\ 1,05$
	4.21	$\tau'' = 2,5021$	$t'' = +\ 17,60$

d'où $\alpha = 0,000184$.

Quoique ces diverses déterminations ne s'accordent pa

aussi parfaitement qu'on eût pu le désirer, on voit cependant que la méthode employée peut conduire à une valeur de α suffisamment exacte dans la pratique, surtout si l'on observe pendant l'été.

Lorsqu'un observateur est muni de deux aiguilles qu'il observe consécutivement dans chacune des stations de la campagne, la comparaison des temps d'oscillation donne, entre les coefficients de température α et α' des deux aiguilles, une équation de condition importante à considérer, car elle peut servir à fixer le calculateur dans l'adoption définitive des valeurs numériques de ces deux coefficients.

Conservons aux lettres τ, τ_0, α, t leur signification pour notre première aiguille, et soient τ', τ'_0, α', t' ce que deviennent ces mêmes quantités pour notre seconde aiguille ; on aura

$$\tau_0 = \tau(1-\alpha t), \quad \tau'_0 = \tau'(1-\alpha' t').$$

Les deux aiguilles ayant été observées coup sur coup dans le même lieu, on peut admettre que l'intensité magnétique terrestre n'a pas varié dans l'intervalle de temps écoulé entre l'observation de la première aiguille et celle de la seconde. Le rapport $\frac{\tau'_0}{\tau_0}$ dépendra donc uniquement des moments d'inertie des aiguilles et de leur magnétisme absolu. Ce rapport doit rester constant pendant toute la campagne si les aiguilles n'ont pas perdu de leur aimantation, ou si elles ont éprouvé les mêmes pertes. C'est, en effet, ce qui a eu lieu pour les aiguilles n°s 12 et 13, comme nous le verrons bientôt. On doit donc avoir, pendant toute la campagne, entre les variables t, t', τ et τ', la relation

$$\frac{\tau'(1-\alpha' t')}{\tau(1-\alpha t)} = \text{constante},$$

ou plus simplement, à cause de la faible valeur de αt,

$$\frac{\tau'}{\tau}(1+\alpha t-\alpha' t') = \text{constante}.$$

De là une série d'équations de condition auxquelles peut s'appliquer la méthode des moindres carrés.

Pour faciliter le calcul, je change

$$1 + \alpha t - \alpha' t' \quad \text{en} \quad 1 + (\alpha + \alpha') \frac{t - t'}{2} + (\alpha - \alpha') \frac{t + t'}{2};$$

et comme le coefficient de $\alpha + \alpha'$ est généralement très-petit, je suppose $\alpha + \alpha'$ connu au moyen des expériences rapportées ci-dessus. Soit maintenant ρ la valeur moyenne de $\frac{\tau'}{\tau}$ calculée sur l'ensemble des observations; il est clair que, dans chaque cas particulier, $\frac{\tau'}{\tau\rho}$ sera un nombre déterminé, différant très-peu de l'unité et de la forme $1 + \mu$. Si donc on pose

$$(\alpha + \alpha') \frac{t - t'}{2} = \nu, \quad \frac{t + t'}{2} = \theta,$$

on aura

$$(1 + \mu)[1 + \nu + (\alpha - \alpha')\theta] = \text{constante},$$

ou plus simplement, à cause de la petitesse de μ, ν, et de $(\alpha - \alpha')\theta$,

(7) $$\mu + \nu + (\alpha - \alpha')\theta = \text{constante}.$$

L'application du principe des moindres carrés à cette dernière formule n'offre plus de difficultés. On nommera μ_0, ν_0, θ_0 les valeurs moyennes de μ, ν, θ, et la détermination de $\alpha - \alpha'$ dépendra de la solution de l'équation différentielle relative à la somme des carrés des erreurs, savoir,

$$d\Sigma[\mu + \nu + (\alpha - \alpha')\theta - \mu_0 - \nu_0 - (\alpha - \alpha')\theta_0]^2 = 0.$$

J'ai traité de la sorte les observations faites avec les aiguilles nos 12 et 13 aux stations de Paris, Lyon, Paris (deuxième fois), Genève, Orsières, Aoste, Cormayeur, Chamounix, Chamounix (deuxième fois), Genève (deuxième fois), Thun, Faulhorn, Brienz, Berne, Soleure, Bâle, Besançon, Dijon, Paris (troisième fois) et Orléans. Après avoir adopté

$\alpha + \alpha' = 0,00058$, j'ai trouvé

$$\alpha - \alpha' = -0,00001.$$

En tenant compte de cette équation, ainsi que du résultat des expériences directes rapportées ci-dessus, j'ai adopté :

Coefficient de réduction à 0 degré de l'aiguille n° 12... 0,00028;
Coefficient de réduction à 0 degré de l'aiguille n° 13... 0,00032.

Pour les aiguilles n°s 1 et 2, je n'ai pu obtenir une équation de condition analogue à la précédente : toutefois, j'ai déterminé leur coefficient le plus probable, en ayant égard aux portions plus ou moins étendues de l'échelle thermométrique embrassées par chacune des expériences de la page 210, et j'ai trouvé :

Coefficient de réduction à 0 degré de l'aiguille n° 1... 0,00017;
Coefficient de réduction à 0 degré de l'aiguille n° 2... 0,00016.

Au moyen de ces valeurs et de l'équation (5), j'ai calculé les valeurs de τ_0.

Les aiguilles n°s 12 et 13, fournies toutes les deux par M. Gambey, ont à peu près le même coefficient thermométrique ; les n°s 1 et 2, fournis par M. Froment, sont dans le même cas, mais ont un coefficient qui n'est guère que la moitié du précédent.

Correction provenant des variations du magnétisme terrestre. — L'intensité magnétique du globe terrestre, en un point donné de sa surface, varie avec le temps, et éprouve même sans cesse des variations régulières ou irrégulières, analogues à celles qu'éprouve la colonne barométrique. Il en est de même de la composante horizontale de cette force. Il est donc très-utile d'avoir, comme termes de comparaison, des observations correspondantes faites simultanément dans des stations ou observatoires fixes. L'établissement récent de stations magnétiques, où l'on observe de deux heures en deux heures les éléments du magnétisme terrestre, m'a permis de faire ces comparai-

sons. M. Quételet a eu l'obligeance de me communiquer les résultats des observations faites, à Bruxelles, avec l'appareil bifilaire de M. Gauss, et M. Lamont a bien voulu, de son côté, me communiquer ses observations de Munich.

Je nommerai K le rapport de l'intensité horizontale du moment de l'observation à la valeur *moyenne* de cet élément; ce facteur est variable avec le temps: il est tantôt un peu supérieur, et tantôt un peu inférieur à l'unité; les observations correspondantes en font connaître la valeur. La région comprise entre Paris, le Mont-Blanc, Munich et Bruxelles est assez peu étendue sur la surface terrestre pour que la valeur de K puisse être considérée comme étant la même sur toute l'aire de ce quadrilatère : le parallélisme des variations des forces magnétiques a été démontré par les travaux récents de l'association magnétique allemande : « *Resultate des Magnetischen Vereins fur* 1836...1842. » Ainsi K sera déterminé à chaque fois par une interpolation horaire convenable.

Ceci posé, je prends pour unité des intensités horizontales la valeur *moyenne* de cet élément au lieu de départ, qui, dans le cas actuel, est Paris. Je nomme x sa valeur *moyenne* dans l'un quelconque des lieux où l'on a observé ; la valeur propre à l'époque de l'observation sera égale à Kx. Ainsi, en nommant M le magnétisme variable de l'aiguille, MKx représentera le couple qui la fait osciller. Si donc T est la durée d'une oscillation simple ramenée à 0°, MKx devant être en raison inverse du carré de T, on aura

$$(8) \qquad MKx = \frac{G}{T^2}.$$

Dans cette équation, le coefficient G est constant, pour chaque aiguille, pendant toute la campagne.

Soient $M = M_0$, $K = K_0$, $T = T_0$, à Paris, à l'époque du départ. Soient $M = M_1$, $K = K_1$, $T = T_1$ au même lieu et au retour : par conséquent, $x = 1$, et, en faisant, pour

plus de simplicité, $M_0 = 1$, on aura

$$K_0 = \frac{G}{T_0^2}, \quad M_1 K_1 = \frac{G}{T_1^2};$$

d'où l'on conclut les constantes G et M_1, par les formules

$$(9) \qquad G = K_0 T_0^2, \quad M_1 = \frac{K_0 T_0^2}{K_1 T_1^2}.$$

G étant connu, une fois pour toutes, dans tout autre lieu, on obtiendra l'intensité inconnue x par la formule

$$(10) \qquad x = \frac{G}{MKT^2}.$$

Le coefficient K, qui entre dans cette dernière équation, corrige l'intensité observée de l'effet des variations temporaires de l'intensité terrestre. Les observations correspondantes de Bruxelles et de Munich fournissent, à chaque fois, deux valeurs de ce facteur, généralement peu différentes entre elles, et dont j'ai pris la moyenne arithmétique, pour être substituée dans les équations (9) et (10).

Voici le calcul des constantes G et M_1 pour mes trois aiguilles.

AIGUILLE N° 12.

Au départ (7 juillet 1844), $T_0 = 3^s,0504$, $K_0 = 0,9994$,
A l'arrivée (15 novembre 1844), $T_1 = 3,0642$, $K_1 = 0,9996$;
d'où $G = 9,2990$, $M_1 = 0,99076$.

On voit que cette aiguille a perdu, pendant la campagne, une fraction $1 - M_1 = 0,0092$ de son magnétisme primitif.

AIGUILLE N° 13.

Au départ (7 juillet 1844), $T_0 = 2^s,9105$, $K_0 = 0,9987$,
A l'arrivée (15 novembre 1844), $T_1 = 2,9236$, $K_1 = 1,0000$;
d'où $G = 8,4598$, $M_1 = 0,98974$.

La perte subie par cette aiguille a été de 0,0103.

AIGUILLE N° 2.

Au départ (7 juillet 1844), $T_0 = 2^s,4912$, $K_0 = 1,00025$,
A l'arrivée (15 novembre 1844), $T_1 = 2,5179$, $K_1 = 1,00005$;
d'où $G = 6,340$, $M_1 = 0,9791$.

L'aiguille a donc perdu 0,0209 de son magnétisme initial; cette perte est à peu près double des deux précédentes.

Correction due à la variation du magnétisme propre de l'aiguille. — Mille causes diverses peuvent altérer, en voyage, le magnétisme de l'aiguille destinée aux observations : ainsi, le choc, la proximité d'objets en fer, la position de l'aiguille par rapport à la résultante des forces magnétiques terrestres, etc. On ignore comment ces variations se succèdent ; on sait seulement que le magnétisme de l'aiguille, égal à 1 au moment du départ, était devenu égal à M_1 à l'époque du retour, et l'on se borne à supposer que son énergie a décru régulièrement pendant cette période.

C'est à l'expérience à décider jusqu'à quel point, dans un long voyage, la supposition d'un changement régulier satisfait aux observations. La discordance des résultats que j'ai obtenus, à diverses époques, à Genève et à Chamounix tend à prouver que cette hypothèse n'est pas aussi exacte qu'on aurait pu l'espérer à priori, et les variations irrégulières du magnétisme propre des aiguilles seront peut-être longtemps encore l'une des plus grandes causes d'erreur des observations de ce genre.

La disposition, *par accouplement*, que j'avais adoptée pour le port de mes aiguilles, m'avait fait penser que, si des causes perturbatrices du magnétisme des aiguilles agissaient dans un certain sens sur l'une d'elles, ces mêmes causes agiraient en sens inverse sur sa voisine, vu l'état d'opposition permanente de leurs pôles de même nom. Les aiguilles étant de même forme et peu différentes en énergie magnétique, les erreurs produites pourraient se compenser, et le résultat moyen pourrait s'approcher beaucoup de la vérité, malgré l'inexactitude de chaque observation considérée isolément. J'avoue que les observations de Genève et de Chamounix ne confirment pas cette prévision. Ces mesures sont cependant trop peu nombreuses pour que l'on *puisse rien* en conclure.

Si l'on nomme I le nombre de jours écoulés entre les observations initiale et finale faites au point de départ, i le nombre de jours écoulés depuis l'observation initiale jusqu'à celle que l'on se propose de calculer, on aura

$$\log M = \frac{i \log M_1}{I}, \tag{11}$$

et, en définitive, on passe de la durée Δ (réduite aux arcs infiniment petits) à l'intensité horizontale x de la station (celle de Paris étant prise pour unité), au moyen de la formule complète

$$\log x = \log G - \frac{i \log M_1}{I} - \log K$$
$$- 2[\log \Delta + \log \mu - \log \chi + t \log (1 - \alpha)].$$

Si l'on adoptait l'unité magnétique proposée par M. Gauss, il faudrait multiplier les intensités ainsi obtenues par la valeur absolue 1,8343 de l'intensité horizontale à Paris.

Les résultats de ces calculs sont contenus dans les trois tableaux suivants.

Tableau n° I. — *Observations de l'intensité magnétique horiz avec l'aiguille* n° 12.

LIEUX.	DATES.	HEURES. Temps moyen du lieu.	TEMPÉRATURE t.	DURÉE d'une oscillation infiniment petite à t deg.	à 0 deg.	VALEUR moyenne de K à Munich.	Bruxelles.
	1840.	h m	°	s	s		
Paris	23 juin.	1.50 s.	+ 20,8	3,0626	3,0448	"	"
	1844.						
Lyon.	28 juin.	2.56 s.	+ 23,2	2,9546	2,9355	1,0017	1,0013
Paris....	7 juillet.	0.34 s.	+ 19,4	3,0669	3,0504	0,9991	0,9997
Genève.	20 juillet.	3.48 s.	+ 17,3	2,9519	2,9377	1,0009	1,0015
Orsières........	12 août.	8.38 m.	+ 14,0	2,9613	2,9497	0,9988	0,9987
Saint-Bernard ..	13 août.	0.17 s.	+ 17,9	2,9636	2,9488	1,0003	0,9998
Saint-Bernard ..	14 août.	6.29 m.	+ 5,8	2,9540	2,9493	0,9997	0,9993
Aoste..........	14 août.	6.47 s.	+ 17,3	2,9487	2,9345	1,0007	0,9998
Cormayeur.....	16 août.	5.51 s.	+ 15,1	2,9516	2,9392	1,0013	1,0012
Laseigne (col)..	17 août.	1.47 s.	+ 10,7	2,9472	2,9384	1,0009	1,0008
Chapiu.........	17 août.	5.42 s.	+ 14,0	2,9504	2,9389	1,0005	1,0007
Bonhomme (col).	18 août.	8.50 m.	+ 13,8	2,9517	2,9403	0,9992	0,9985
Contamine.	18 août.	1.25 s.	+ 17,4	2,9545	2,9401	1,0004	1,0005
Voza (col).....	18 août.	6.19 s.	+ 10,0	2,9570	2,9488	1,0008	1,0007
Voza (col).....	19 août.	8. 2 m.	+ 11,7	2,9534	2,9437	0,9992	0,9989
Chamounix.....	20 août.	6.58 m.	+ 10,3	2,9534	2,9449	0,9998	0,9994
Chamounix	5 sept.	1.49 s.	+ 16,2	2,9531	2,9397	0,9994	0,9994
Genève.........	10 sept.	0.53 s.	+ 27,2	2,9754	2,9530	0,9992	0,9995
Thun	17 sept.	3.24 s.	+ 23,1	2,9810	2,9619	0,0993	0,9991
Faulhorn.......	27 sept.	6.28 m.	+ 4,6	2,9611	2,9573	0,9995	0,9994
Brienz	7 octob.	8.22 m.	+ 14,2	2,9711	2,9593	0,9994	0,9991
Berne..........	12 octob.	2.33 s.	+ 16,3	2,9796	2,9661	0,9997	0,9998
Soleure	14 octob.	11. 5 m.	+ 14,7	2,9924	2,9801	0,9995	0,9994
Bâle...........	17 octob.	9.29 m.	+ 13,3	2,9956	2,9845	0,9988	0,9985
Besançon.... ..	19 octob.	2.20 s.	+ 12,4	2,9991	2,9887	0,9998	1,0002
Dijon..........	20 octob.	11.50 m.	+ 14,1	3,0090	2,9971	0,9991	0,9991
Paris	15 nov.	0. 5 s.	+ 12,5	3,0749	3,0642	0,9994	0,9998
Orléans........	27 déc.	3.52 s.	+ 8,1	3,0423	3,0354	0,9999	1,0006

Nota. — m. et s. dans la colonne des « Heures » signifient matin et soir.

TABLEAU N° II. — *Observations de l'intensité magnétique horizontale avec l'aiguille n° 13 et l'aiguille n° 2.*

	LIEUX.	DATES.	HEURES. Temps moyen du lieu.	TEMPÉRATURE t.	DURÉE d'une oscillation infiniment petite		VALEUR moyenne de K à		INTENSITÉ horizontale.
					à t deg.	à 0 deg.	Munich.	Bruxelles.	
Aiguille n° 13.		**1840.**	h m	o	s	s			
	Paris	23 juin.	1.14 s.	+18,90	2,9289	2,9113	"	"	1,0000
		1844.							
	Lyon	28 juin.	3.15 s.	+22,50	2,8210	2,8007	1,0015	1,0014	1,0762
	Paris	7 juillet.	11.33 m.	+18,70	2,9279	2,9105	0,9987	0,9987	1,0000
	Genève	20 juillet.	3.24 s.	+17,20	2,8205	2,8053	1,0008	1,0014	1,0749
	Valorsine	10 août.	6.37 s.	+12,60	2,8236	2,8122	1,0003	1,0007	1,0721
	Orsières	12 août.	8.17 m.	+13,50	2,8267	2,8145	0,9987	0,9986	1,0726
	Aoste	14 août.	7.10 s.	+15,70	2,8148	2,8007	1,0007	0,9998	1,0817
	Cormayeur	16 août.	6. 9 s.	+13,90	2,8198	2,8073	1,0017	1,0013	1,0752
	Chamounix	20 août.	7.20 m.	+11,40	2,8243	2,8141	0,9995	0,9990	1,0728
	Chamounix	5 sept.	2. 9 s.	+16,10	2,8230	2,8085	0,9995	0,9994	1,0782
	Genève	10 sept.	1.12 s.	+26,70	2,8406	2,8164	0,9992	0,9995	1,0727
	Thun	17 sept.	3.43 s.	+22,35	2,8444	2,8242	0,9994	0,9991	1,0675
	Faulhorn	27 sept.	6.48 m.	+ 5,90	2,8323	2,8269	0,9991	0,9991	1,0664
	Brienz	7 octob.	9.27 m.	+13,80	2,8349	2,8223	0,9992	0,9987	1,0709
	Berne	12 octob.	2.58 s.	+16,00	2,8442	2,8297	0,9998	0,9998	1,0649
	Soleure	14 octob.	11.33 m.	+15,10	2,8572	2,8433	0,9995	0,9994	1,0552
	Bâle	17 octob.	9.57 m.	+13,80	2,8621	2,8495	0,9987	0,9985	1,0518
	Besançon	19 octob.	2.50 s.	+12,50	2,8637	2,8522	0,9999	1,0002	1,0485
	Dijon	20 octob.	11.30 m.	+15,75	2,8760	2,8615	0,9991	0,9991	1,0427
	Paris	15 nov.	0.40 s.	+12,90	2,9357	2,9236	0,9998	1,0002	1,0000
	Orléans	27 déc	3.29 s.	+ 8,30	2,9082	2,9005	1,0000	1,0006	1,0190
Aiguille n° 2.		**1844.**	h m	o	s	s			
	Paris	7 juillet.	1.15 s.	+19,40	2,4990	2,4912	0,9998	1,0007	1,0000
	Genève	20 juillet.	4. 6 s.	+17,40	2,4130	2,4063	1,0009	1,0015	1,0730
	Chamounix	30 juillet.	7. 4 m.	+18,40	2,4057	2,3986	0,9996	0,9995	1,0834
	Chamounix	3 août.	5.53 m.	+ 6,30	2,4047	2,4023	0,9991	0,9993	1,0812
	Mer de glace	3 août	4.20 s.	+ 7,10	2,4074	2,4046	0,9998	1,0000	1,0783
	Chamounix	6 août.	2.42 s.	+26,10	2,4153	2,4052	0,9998	1,0003	1,0781
	Grands Mulets	7 août.	2.28 s.	+14,80	2,4119	2,4062	0,9998	1,0000	1,0772
	Grand Plateau	28 août.	4. 0 s.	− 1,00	2,4046	2,4050	1,0008	1,0010	1,0810
	Mont-Blanc	29 août.	4.33 s.	− 6,80	2,4107	2,4133	1,0010	0,9999	1,0744
	Chamounix	5 sept.	1 14 s.	+16,10	2,4151	2,4089	0,9994	0,9995	1,0807
	Genève	9 sept.	2.10 s.	+22,40	2,4264	2,4177	0,9995	0,9991	1,0737
	Faulhorn	27 sept.	7.34 m.	+ 6,10	2,4297	2,4273	0,9981	0,9981	1,0696
	Brienz	7 octob.	3 50 s.	+11,50	2,4322	2,4278	0,9997	0,9994	1,0694
	Paris	15 nov.	1.42 s.	+13,80	2,5235	2,5179	0,9998	1,0003	1,0000

Nota. — *m.* et *s.* dans la colonne des « Heures » signifient matin et soir.

Tableau n° III. — ***Résumé des observations de l'intensité magnétique horizontale.***

LIEUX.	INTENSITÉ HORIZONTALE conclue de l'aiguille n° 12.	de l'aiguille n° 13.	de l'aiguille n° 2.	MOYENNE	ALTITUDE en kilomèt.	LATITUDE.	LONGITUDE.	INTENSITÉ ramenée à la verticale moyenne.
Lyon	1,0768	1,0762	"	1,0765	k 0,165	"	"	"
Genève	1,0772	1,0749	1,0730	"	"	"	"	"
	1,0720	1,0727	1,0737	"	"	"	"	"
Moyenne	1,0746	1,0738	1,0733	1,0739	"	"	"	"
Chamounix	1,0760	1,0728	1,0834	"	"	"	"	"
	1,0812	1,0782	1,0812	"	"	"	"	"
	"	"	1,0781	"	"	"	"	"
	"	"	1,0807	"	"	"	"	"
Moyenne	1,0786	1,0755	1,0808	1,0783	1,030	45°.55′,0	4°.32′,3	1,0800
Mer-de-Glace	"	"	1,0783	1,0783	2,210	45.54,8	4.36,6	1,0795
Grands Mulets	"	"	1,0772	1,0772	3,050	45.51,6	4 31,6	1,0777
Valorsine	"	1,0721	"	1,0721	1,250	46. 1,1	4.35,3	1,0757
Orsières	1,0728	1,0726	"	1,0727	0,900	46. 2,3	4.49,0	1,0759
Saint-Bernard	1,0722	"	"	"	"	"	"	"
	1,0725	"	"	"	"	"	"	"
Moyenne	1,0723	"	"	1,0723	2,490	45.52,6	4.50,8	1,0719
Aoste	1,0825	1,0817	"	1,0821	0,600	45.44,8	4.57,2	1,0786
Cormayeur	1,0781	1,0752	"	1,0766	1,230	45.47,0	4.38,3	1,0750
Laseigne (col)	1,0792	"	"	1,0792	2,490	45.45,3	4.28,6	1,0777
Chapiu	1,0791	"	"	1,0791	1,560	45.42,0	4.24,2	1,0766
Bonhomme (col)	1,0800	"	"	1,0800	2,450	45.44,4	4.23,8	1,0785
Contamine	1,0784	"	"	1,0784	1,160	45.49,0	4.24,8	1,0784
Voza (col)	1,0719	"	"	"	"	"	"	"
	1,0774	"	"	"	"	"	"	"
Moyenne	1,0746	"	"	1,0746	1,690	45.51,7	4.27,8	1,0753
Grand Plateau	"	"	1,0810	1,0810	3,910	45.50,7	4.31,5	1,0812
Mont-Blanc	"	"	1,0744	1,0744	4,800	45.50,0	4.31,5	1,0743
Thun	1,0663	1,0675	"	1,0669	0,570	46.44,8	5.18,7	1,0682
Faulhorn	1,0701	1,0664	1,0696	1,0687	2,670	46.40,5	5.40,0	1,0672
Brienz	1,0696	1,0709	1,0694	1,0700	0,570	46.45,5	5.42,0	1,0702
Berne	1,0646	1,0649	"	1,0647	"	"	"	"
Soleure	1,0550	1,0552	"	1,0551	"	"	"	"
Bâle	1,0530	1,0518	"	1,0524	"	"	"	"
Besançon	1,0488	1,0485	"	1,0486	"	"	"	"
Dijon	1,0439	1,0427	"	1,0433	"	"	"	"
Orléans	1,0210	1,0190	"	1,0200	"	"	"	"

Le tableau n° III offre l'ensemble des valeurs numériques fournies dans chaque station par les différentes aiguilles. La cinquième colonne donne la valeur moyenne qui a été adoptée. Si l'on veut tenir compte de l'effet de la torsion du fil de la boussole, il faudrait augmenter d'environ 0,0002 les intensités obtenues en Suisse et en Savoie.

DU DÉCROISSEMENT DE L'INTENSITÉ HORIZONTALE AVEC LA HAUTEUR.

Pour déterminer ce décroissement, j'ai considéré les quinze stations les plus voisines du Mont-Blanc, savoir : Chamounix, Mer-de-Glace et les stations suivantes jusqu'au Mont-Blanc inclusivement. Ces stations forment un réseau de points peu éloignés les uns des autres, mais situés à des altitudes très-inégales. Après avoir calculé la latitude moyenne (45°50',8) et la longitude moyenne (4°34',9) des quinze points de ce réseau, j'ai effectué, pour toutes les intensités de la cinquième colonne, leur réduction à la verticale de la station moyenne ainsi déterminée.

Pour cela, soit d la variation d'intensité pour un changement de 1 degré en latitude; soit D la même variation pour un changement de 1 degré en longitude; enfin, soit δ la variation pour 1000 mètres de hauteur, l'intensité horizontale à la station moyenne (1,0771) étant prise pour unité. Pour effectuer les réductions indiquées, il était nécessaire de calculer d et D.

D'après la carte publiée par M. le professeur Forbes, et qui accompagne le Mémoire déjà cité, j'ai trouvé

$$d = -0,0208, \quad D = +0,0029.$$

D'un autre côté, d'après une carte magnétique que j'ai insérée dans l'ouvrage encore inédit, intitulé *Patria*, et d'après les éléments qui m'ont servi à la construire, je trouve

$$d = -0,0210, \quad D = +0,0040.$$

J'ai admis $d = -0,0210$, $D = +0,0036$; les intensités ramenées, d'après ces valeurs de d et de D, à la verticale de la station moyenne, ont été inscrites dans la dernière colonne du tableau n° III.

L'effet de la différence des altitudes devrait maintenant se manifester sur les nombres de cette dernière colonne. Soient H les intensités horizontales ramenées à la même verticale, et h les altitudes correspondantes; soient H_0, h_0 les deux moyennes des quinze valeurs de H et de h, savoir, $H_0 = 1,0771$, $h_0 = 2,055$. On aura pour δ les quinze valeurs données par la formule

$$\frac{(H - H_0)}{H_0(h - h_0)};$$

et comme ces valeurs doivent concourir à la formation de la valeur la plus probable proportionnellement aux carrés de $h - h_0$, on aura

$$\delta = \frac{\Sigma\left(\frac{H - H_0}{H_0}\right)(h - h_0)}{\Sigma(h - h_0)^2} = -0,00009.$$

Cette valeur de δ est très-faible, et je dois faire remarquer qu'elle est inférieure à l'erreur dont est passible sa détermination.

J'ai discuté de la même manière les trois observations faites à Thun, au Faulhorn et à Brienz. Après avoir ramené les trois intensités horizontales observées à la verticale de la station moyenne (latitude 46°43',6, longitude 5°33',6), je trouve

$$\delta = -0,00090,$$

décroissement beaucoup plus rapide que celui qu'indiquent les observations faites autour du Mont-Blanc.

On voit qu'il serait imprudent de conclure de ces observations la valeur du décroissement de l'intensité horizontale avec la hauteur. Je me borne à regarder comme très-

probable que cette valeur est inférieure à la fraction $\frac{1}{1000}$ par kilomètre. Une détermination rigoureuse de cet élément important de la physique du globe me paraît exiger des perfectionnements ultérieurs dans les méthodes qui servent à la mesure des intensités.

A la vérité, M. le professeur Forbes a déduit d'une longue série d'observations qu'il a faites dans les Alpes et les Pyrénées, un coefficient de diminution égal à 0,000034 pour 100 pieds anglais d'élévation (1); mais, malgré l'estime due aux travaux de ce savant, je dois avouer que cette conclusion me paraît prématurée, au moins en ce qui concerne les Alpes, et M. Forbes lui-même ne considère cette valeur numérique que comme *probable*.

M. Forbes a nommé, dans son Mémoire, x, y, z les variations de l'intensité horizontale pour un changement d'une minute en latitude, d'une minute en longitude et de 100 pieds anglais en altitude, l'intensité horizontale à Paris étant prise pour unité. Les valeurs fournies par chacune de ses deux aiguilles pour l'inconnue z sont, il est vrai, fort concordantes entre elles; mais, comme il n'en est pas de même pour les inconnues x et y, je suis porté à croire que le premier accord est le résultat de compensations fortuites. M. Forbes trouve en effet, par sa première aiguille,

$$x = -0,000364, \quad y = +0,000055, \quad z = -0,000033;$$

et par la deuxième,

$$x = -0,000505, \quad y = +0,000106, \quad z = -0,000027.$$

Or, si l'on examine avec un peu d'attention les coefficients des premiers membres des trente et une équations de condition de M. Forbes, on trouve que le degré de précision auquel on peut prétendre sur des décimales d'un ordre donné du nombre z n'excède pas celui que l'on peut

(1) *Transactions of the Royal Society of Edimburgh*; t. XIV, p. 25.

atteindre, dans la détermination de x et de y, pour des décimales du même ordre.

L'une des inconnues ayant partout l'unité pour coefficient (comme cela a lieu dans les équations de M. Forbes), la précision de la détermination des autres inconnues est d'autant plus grande, que les coefficients dans les trente et une équations sont plus différents les uns des autres. Pour l'inconnue x, la moyenne des quinze coefficients ayant la plus forte valeur algébrique est $+34,3$; celle des quinze coefficients les plus faibles (algébriquement parlant) est $-9,7$: la différence de ces deux nombres est 44,0.

Pour y, cette même différence s'élève à 90,2, et pour z à 48,9. La grandeur de ces différences est un indice assez sûr du degré relatif de précision que l'on peut atteindre sur les sixièmes décimales des nombres x, y et z. Or, si l'on considère les deux systèmes de valeurs de x, y, z, fournis par les deux aiguilles de M. Forbes, on trouve, sur x, un désaccord de 0,000141; sur y, un désaccord de 0,000051, et sur z, seulement 0,000006 de différence. D'après ces trois nombres, ce n'est pas, je crois, se montrer trop sévère que d'estimer à 0,000040 l'erreur que l'on peut encore redouter sur la détermination de l'une quelconque de ces trois inconnues. Cette erreur serait ainsi supérieure à la valeur absolue de z. J'ajouterai que les nombres originaux obtenus par M. Forbes pour chacune de ses intensités locales offrent des désaccords du même ordre que ceux que me donnent mes propres observations.

Je crois qu'une discussion plus complète des équations de condition de M. Forbes confirmerait l'aperçu que je viens d'émettre; il est pour cela un critérium infaillible, qui consisterait à comparer entre elles les diverses valeurs numériques que prendrait dans différentes hypothèses la somme des carrés des différences entre les intensités observées et les intensités calculées.

Les observations faites dans les Pyrénées, quoique peu

nombreuses encore, paraissent beaucoup plus favorables à l'hypothèse du décroissement de l'intensité horizontale. M. Forbes a trouvé dans cette chaîne (1), $z = -0,000053$; ce qui correspond à un décroissement δ égal à $-0,00154$ (pour 1 kilomètre). D'après les observations faites par MM. Laugier et Mauvais au Canigou et à Vernet (2), on aurait une valeur encore bien plus considérable de δ, savoir :

$$\delta = -0,00718.$$

Il semble résulter de cette discussion, que le décroissement serait beaucoup plus rapide dans les Pyrénées que dans les Alpes. Ce résultat n'a rien d'improbable à priori. On sait que la diminution de la pesanteur terrestre avec l'élévation dépend de la densité du sol sous-jacent, et peut varier sur les différentes chaînes de montagnes; il serait donc peu étonnant que le décroissement de l'intensité magnétique avec la hauteur fût un élément physique beaucoup plus local qu'on n'a paru l'admettre jusqu'ici.

Cette présomption peut pareillement s'étendre au changement que peut subir l'inclinaison magnétique, en s'élevant le long de la même verticale. On expliquerait ainsi, en partie au moins, les résultats discordants obtenus par les divers observateurs, MM. Forbes, de Humboldt, Laugier et Mauvais, etc. Mes observations de l'inclinaison à Chamounix et au grand plateau du Mont-Blanc donnent une diminution de 0',1 pour $2^{\text{kilom}},88$ d'écart vertical; celles de Brienz, Thun, le Faulhorn donnent, au contraire, un *accroissement* de 9',3 pour $2^{\text{kilom}},1$, soit 4',4 pour un kilomètre de différence. Il est bien entendu qu'en calculant ces nombres, j'ai dû tenir compte des changements de l'inclinaison dus aux différences en latitude et en longitude de ces diverses stations.

---

(1) Mémoire déjà cité, p. 22.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*; t. XVI, p. 1172.

Les causes d'erreur qui affectent les mesures de l'intensité horizontale et celles propres aux mesures de l'inclinaison étant fort différentes entre elles, il me paraît convenable de s'attacher à déterminer isolément l'un ou l'autre des deux décroissements. Ensuite, quand le grand nombre des observations aura permis leur détermination isolée, on en conclura la variation de l'intensité totale avec la hauteur. Rechercher dès à présent cette dernière variation, serait, je crois, vouloir lutter contre toutes les causes d'erreur réunies des observations magnétiques, et confondre ensemble ce que nous avons souvent tant de peine à séparer.

On trouvera dans le tome XIII des *Mémoires de l'Académie de Bruxelles*, les observations magnétiques faites par M. Quételet dans ses voyages en Suisse et en Italie (1). Certaines stations, telles que Lyon, Genève, Chamounix, le Grand-Saint-Bernard, nous sont communes, et l'on pourra ainsi comparer nos résultats. A Lyon et Genève, je suis, à fort peu près, d'accord avec M. Quételet, ainsi qu'avec M. le professeur Forbes; mais à Chamounix, Aoste et au Saint-Bernard, mes nombres sont un peu inférieurs à ceux que mes prédécesseurs avaient obtenus.

RECHERCHES

Sur les relations des densités de vapeurs avec les équivalents chimiques;

Par M. A. BINEAU,

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Lyon.

M. Gay-Lussac, en signalant dans son mémorable travail *sur la combinaison des substances gazeuses* (Mém. de la Soc. d'Arcueil, tome II) la simplicité des rapports observés dans les volumes des composants, a fourni à la philosophie

(1) Celles de M. Forbes sont dans le XIVe volume des *Transactions de la Société royale d'Édimbourg*.

chimique un des principes les plus précieux dont se soit enrichie la science. Une multitude de résultats intéressants se sont développés sur cette base féconde, et peut-être viendra-t-il un jour où, à la lueur des données recueillies par les chimistes et les physiciens dans la carrière qu'elle a ouverte, les géomètres pourront s'élancer à la recherche des lois qui président aux arrangements des molécules, et éclaircir quelques-uns des mystères qui enveloppent si profondément la constitution intime de la matière.

L'évaluation de toutes les quantités appréciées par les sens ne donne que des rapports approximatifs, même aux observateurs les plus habiles et les plus exercés, munis des instruments les plus parfaits. Évidemment il n'est donné à l'homme d'atteindre une précision absolue dans aucune sorte de mesures. Les lois physiques basées sur des déterminations numériques expérimentales ne sont donc vraies, ou du moins rigoureusement démontrées, qu'entre les limites correspondant au degré d'approximation que l'expérimentation comporte. Aussi a-t-on plus d'une fois vu de ces lois, admises par les physiciens ou les astronomes, paraître d'abord revêtues d'un caractère de généralité absolue ou de simplicité complète, puis s'en dépouiller plus tard par suite des progrès de la science ou du perfectionnement des moyens d'observation. Alors des restrictions ou des exceptions durent modifier les propositions primitivement établies, et si l'on était parvenu à assigner une cause aux effets compris dans leur énoncé, on dut admettre, à côté de cette cause prépondérante, l'existence de causes perturbatrices dont l'influence venait de se révéler.

Dans la nature de la constitution des corps aériformes paraît régner une force qui tend à astreindre les effets de la compression sur eux à la loi de Mariotte, les variations de leurs volumes par les changements de température à la loi de M. Gay-Lussac, et les proportions suivant lesquelles ils se combinent à la loi de simplicité établie par le même

savant. Mais auprès de cette influence, presque toujours très-prédominante, se montrent des causes perturbatrices occasionnant les écarts que l'on remarque entre les résultats déduits des lois précédentes et ceux que fournit l'observation directe. Tantôt les différences sont tellement faibles qu'il faut, pour les faire ressortir, des expérimentations des plus délicates, poussées, par exemple, au degré de précision admirable auquel MM. Regnault et Magnus sont parvenus. Tantôt, au contraire, elles acquièrent de si fortes proportions, que des approximations grossières suffisent pour les dévoiler. Les expériences de M. Cagniard-Latour ont depuis longtemps mis en évidence l'existence d'anomalies de cette nature. Le célèbre auteur de la *Mécanique céleste* les attribue spécialement au trop grand rapprochement des molécules. (*Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. XXI, p. 22.) Je démontrerai combien il serait nécessaire de modifier cette explication, si on voulait l'appliquer à certaines anomalies analogues, et l'on verra des circonstances où l'influence de la distance des molécules se laisse énormément surpasser par celle de la température.

Dans son Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses, M. Gay-Lussac, après avoir rapporté les résultats concernant divers sels ammoniacaux, ajoute : « Il est permis de soupçonner que si tous les acides et tous les alcalis pouvaient être obtenus à l'état gazeux, la neutralité résulterait de la combinaison de volumes égaux d'acide et d'alcali. » Conséquemment, pour ces deux classes de corps, il y aurait identité entre les rapports des densités à l'état de gaz et ceux des équivalents, en comprenant ceux-ci dans le sens unanimement admis alors.

M. Gerhardt a récemment érigé en principe cette identité de rapports, en l'étendant à tous les corps tant simples que composés; mais il a en même temps admis des équivalents *établis* sur des bases nouvelles. Il ne nous appartient pas

de nous prononcer sur le changement de signification apporté à l'expression d'*équivalents chimiques*, qui, du reste, a toujours laissé prise à des dissidences. Examinant le principe en lui-même tel qu'il est compris et développé par son auteur, nous voyons qu'à l'époque où il fut énoncé, divers faits s'élevaient contre lui. Plusieurs d'entre eux ont été interprétés par M. Cahours de manière à faire cesser le démenti qu'ils semblaient donner aux vues de M. Gerhardt. D'autres seront discutés dans le cours de ce Mémoire.

Acide acétique.

Mes recherches sur l'acide acétique ont été le point de départ des observations que je vais rapporter dans ce Mémoire. Elles ont été entreprises dans le but de reconnaître si cet acide ne présenterait pas quelque incident analogue à ceux que m'ont offerts les vapeurs de plusieurs hydracides hydratés dans la détermination de leurs densités. J'ai constaté que rien de pareil n'avait lieu avec la vapeur acétique. Les détails de mes expériences sont consignés dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 768. Elles ont donné le nombre 2,9 comme expression de la densité de cette vapeur. Dans son Traité, M. Dumas annonce avoir trouvé de 2,7 à 2,8. Ignorant alors dans quelles conditions avait opéré cet illustre auteur, je n'ai pu saisir la véritable cause de la différence de nos résultats, à savoir, la dissemblance de température. Elle se trouve mise en évidence par le travail de M. Cahours, qui fit voir qu'à 250 degrés le poids spécifique de la vapeur acétique comparée à l'air se réduit à 2,08, et correspond sensiblement à la formule

$$\frac{C^8 H^8 O^4}{4}.$$

Je vais actuellement rapporter des observations effectuées dans *d'autres conditions*. Elles démontreront que l'influence

attribuée à la distance des molécules au sujet des anomalies des densités de vapeur s'efface singulièrement quand on la compare avec celle de la température.

Pour déterminer la pesanteur spécifique des vapeurs formées à des températures peu élevées, je me suis servi d'un appareil qui a de l'analogie avec celui dont M. Despretz a fait usage (1). Mais il était d'une seule pièce, et le liquide destiné à se transformer en vapeur était pesé avant d'y être introduit. C'était un grand ballon dont le col prolongé par un ou plusieurs tubes soudés à la lampe offrait une longueur d'environ 0,8.

Le tube formant le prolongement du col du ballon était engagé dans un bouchon foré qui s'adaptait à la tubulure dont était munie dans sa partie supérieure une cloche posée sur la platine de la machine pneumatique. D'ailleurs le ballon était préalablement séché avant d'être mis, par ce moyen, en communication avec la machine. Dans l'intérieur de la cloche et au-dessous de sa tubulure était une éprouvette pleine de mercure d'une grosseur un peu moindre que la largeur de l'éprouvette. Quand on avait fait un vide plus ou moins parfait, on abaissait le ballon de manière à plonger son orifice au fond du liquide métallique. Laissait-on ensuite la pression atmosphérique s'exercer dans le récipient, le mercure s'élevait dans le col du ballon, et pourvu qu'il y en eût suffisamment (2), il s'opposait à l'introduction de l'air extérieur. Après cela, faisant sortir l'éprouvette par la tubulure de la cloche sans cesser de

---

(1) Une grande partie de mes expériences était déjà faite quand fut publié le Mémoire où M. Regnault décrit l'appareil avec lequel il a accompli ses belles observations sur la densité de la vapeur aqueuse. D'ailleurs, en employant son procédé, j'aurais eu lieu de craindre une réaction entre les vapeurs acides et la céruse entrant dans la composition du mastic de l'appareil.

(2) Si le volume de l'éprouvette était trop restreint pour contenir la quantité nécessaire de mercure, on plaçait à côté un second vase plein du *même métal*, et on les faisait communiquer au moyen d'un siphon.

maintenir l'orifice du ballon immergé dans le mercure, j'avais une espèce de vaste chambre barométrique où le vide était d'autant moins imparfait, que la machine avait mieux fonctionné. Il était, du reste, facile de transporter le système sur la cuve hydrargiro-pneumatique, et de remplacer à volonté, par d'autres vases, l'éprouvette servant de cuvette.

Ayant, en outre, un tube barométrique bien purgé d'air, puis réunissant les deux appareils dans la même cuvette, ou bien employant un siphon pour établir un niveau identique dans leurs cuvettes respectives, il suffisait de mesurer la différence des hauteurs mercurielles pour évaluer la force élastique du gaz restant dans le ballon. Je notais d'ailleurs la température. Enfin un mesurage exécuté, soit antérieurement, soit plus tard, me faisait connaître la capacité du ballon jusqu'au niveau du mercure.

J'introduisais ensuite dans le ballon la substance destinée à l'expérience, préalablement pesée et en quantité insuffisante pour que sa vapeur saturât l'espace. Ordinairement elle était placée dans une ampoule ouverte, la pointe dirigée en haut, et je faisais entrer l'ampoule elle-même dans un petit tube bouché à un bout, plein de mercure, et renversé sur la cuve à la manière d'une éprouvette. De cette manière, si la diminution de pression faisait dégager un peu d'air dissous dans le liquide que contenait l'ampoule, pendant l'ascension de celle-ci, le liquide entraîné par le dégagement restait dans le tube, et n'en pouvait guère sortir qu'à une hauteur qui permît l'ébullition. Au surplus, pour assurer la vaporisation complète de la substance, j'avais soin, après son introduction, d'approcher le ballon d'un poêle bien allumé. Enfin, quand le niveau du mercure pouvait être influencé par les petits objets de verre qui surnageaient, je les faisais monter et rester dans l'intérieur de la panse du ballon.

Le ballon étant de nouveau placé à côté du baromètre

destiné à lui être comparé, et ayant pris la température de l'air ambiant, il ne restait plus qu'à noter le degré du thermomètre, à mesurer la différence des hauteurs mercurielles, et enfin à reconnaître le volume occupé par la vapeur et l'air. Ce volume n'éprouvait ordinairement, par les changements de hauteur du mercure, que des variations trop faibles pour qu'il fût utile d'y avoir égard. Dans tous les cas, il m'était facile de m'en rendre compte.

J'avais alors tous les éléments nécessaires pour arriver à la connaissance de la densité cherchée.

Appelons :

V le nombre de litres occupés par l'air laissé par la machine pneumatique ;

t sa température ;

f sa force élastique qui est donnée par la différence des niveaux observés, après la petite correction relative à la dilatation du mercure et du métal du catéthomètre ;

P le poids en milligrammes du corps qui se réduit en vapeur ;

V′ le volume du mélange de vapeur et d'air ;

t' sa température ;

f' sa force élastique, et enfin a' le coefficient de la dilatation apparente de l'air dans le verre sous une faible pression. J'ai admis pour sa valeur le nombre 0,00363.

La même masse d'air, en passant de la température t à la température t', et du volume V au volume V′, ayant primitivement f pour force élastique, en acquerra une représentée par

$$f \times \frac{1 + at'}{1 + at} \times \frac{V}{V'}.$$

La force élastique qui appartiendrait à la vapeur seule dans les conditions d'observation serait donc

$$f' - \frac{f(1 + at')\,V}{(1 + at)\,V'},$$

en supposant toutefois, comme on l'admet ordinairement,

que la force élastique du mélange est égale à la somme des forces élastiques que présenteraient séparément dans le même espace l'air et la vapeur. Cette proposition ne fût-elle pas d'une exactitude complète, l'erreur qui découlerait de son admission serait, je crois, négligeable dans des circonstances où l'air était fortement raréfié.

Le milligramme étant pris pour unité de poids, et le millimètre pour unité de longueur, l'air que renfermerait le volume V', à la température t', sous la pression

$$f' - \frac{f(1+at')\,\mathrm{V}}{(1+at)\,\mathrm{V}'},$$

pèserait

$$\mathrm{V}' \times 1299 \times \frac{f' - \dfrac{f(1+at')\,\mathrm{V}}{(1+at)\,\mathrm{V}'}}{760} \times \frac{1}{1+at'},$$

ou

$$1{,}710\left(\frac{\mathrm{V}'f'}{1+at'} - \frac{\mathrm{V}f}{1+at}\right).$$

Par conséquent, le poids spécifique de la vapeur aura pour expression

$$\frac{\mathrm{P}}{1{,}71\left(\dfrac{\mathrm{V}'f'}{1+at'} - \dfrac{\mathrm{V}f}{1+at}\right)},$$

qui, dans le cas où V=V', se réduit à

$$\frac{\mathrm{P}}{1{,}71\,\mathrm{V}\left(\dfrac{f'}{1+at'} - \dfrac{f}{1+at}\right)}.$$

Dans cette dernière formule, la quantité $\frac{f}{1+at}$ doit rester invariable nonobstant les changements de température et de pression ; car elle se rapporte à l'air seul et se trouve représenter la force élastique qu'il possèderait à 0 degré en conservant son volume. Sa détermination était l'objet de *plusieurs observations* dont on prenait le résultat moyen.

Quant à la quantité $\frac{f'}{1+at'}$, elle concerne le mélange de vapeur et d'air, et sa valeur est sujette à se ressentir notablement des variations thermométriques, quand la vapeur n'obéit pas aux lois de Mariotte et de M. Gay-Lussac.

Pour ne pas surcharger ce Mémoire d'une trop grande multitude de chiffres, après avoir présenté l'ensemble des nombres relatifs à la première série d'expériences, je me bornerai, pour les autres séries, aux résultats définitifs.

Dans les diverses observations dont je vais rapporter les données, l'espace que le mercure laissait au-dessus de lui dans le ballon s'est toujours trouvé compris entre $5^{\text{lit}},521$ et 5,524. Je l'ai considéré comme constant et égal à 5,52.

Voici les nombres relatifs à l'évaluation de la force élastique de l'air :

TEMPÉRATURES.	DIFFÉRENCES BRUTES des niveaux du mercure.		VALEURS de f.	$\frac{f}{1+at}$.
$20^{\circ},5$	826,88	815,40	11,44	10,65
20,5	834,10	822,58	11,46	10,67
11,0	837,83	826,79	11,02	10,60
11,0	837,70	826,56	11,12	10,69
11,0	833,28	822,12	11,14	10,71
31,0	832,96	821,13	11,77	10,57
26,5	837,90	826,18	11,72	10,65
32,5	838,68	826,78	11,84	10,60
30,5	838,81	826,90	11,85	10,67
19,5	834,62	823,21	11,37	10,61
	Moyenne			10,64

Les nombres de la dernière colonne devraient être identiques ; ils ne le sont pas complétement. Les différences existant entre eux ne manifestent d'ailleurs aucune relation *avec les degrés* du thermomètre. La plus grande s'élève à

$0^{mill},14$. Elles sont la suite de petites erreurs d'observation. Nullement inhérentes au procédé, elles se seraient amoindries entre les mains d'un opérateur plus exercé et muni d'un meilleur catéthomètre. Il eût même été convenable que les deux niveaux composés fussent mesurés au même instant par deux observateurs différents, au moyen de deux catéthomètres ; car j'ai vu souvent le baromètre éprouver des variations bien rapides.

Quoi qu'il en soit, le degré d'approximation que j'ai pu atteindre sera suffisant pour les conséquences que j'aurai à déduire de mes recherches.

Je passe actuellement à l'exposé des mesurages effectués après l'introduction et la vaporisation de 84 milligrammes d'acide acétique :

	Températures.	Valeurs de f'.	$\frac{f'}{1+at}$.
I.	20°,0	14,05	13,09
	22,0	14,23	13,17
	22,0	14,17	13,12
	12,0	13,46	12,89
	12,0	13,57	13,00
	12,0	13,58	13,01
	12,0	13,57	13,00
	18,5	13,95	13,07

Malgré la faible quantité de substance employée, les variations que présentent les valeurs de $\frac{f'}{1+at'}$ sont déjà en connexion manifeste avec les changements de température, bien que ceux-ci ne s'étendent pas au delà de 10 degrés.

Si nous prenons les valeurs moyennes correspondant aux divers degrés, nous serons conduits aux nombres suivants :

TEMPÉRATURES.	$\frac{f'}{1+at'}$.	$\frac{f'}{1+at'} - \frac{f}{1+at}$.	DENSITÉS.	FORCES élastiques de la vapeur.
12°...........	12,98	2,34	3,80	2,44
19...........	13,07	2,43	3,66	2,60
22...........	13,14	2,50	3,56	2,70

La quantité $\frac{f'}{1+at'} - \frac{f}{1+at}$ représente la force élastique qu'aurait à o degré la vapeur seule, si elle suivait la même loi que l'air. Pour obtenir la force élastique appartenant à la vapeur au moment de chaque observation, il a donc suffi de multiplier cette quantité par $1 + at'$.

A peine ai-je besoin de prévenir que l'on ne peut avoir confiance en l'exactitude la seconde décimale des densités mentionnées ci-dessus. Il a pu facilement se glisser une erreur de plusieurs centièmes de millimètre dans le mesurage des hauteurs du mercure. Or une erreur de $0^{mill},05$ dans la différence $\frac{f'}{1+at'} - \frac{f}{1+at}$ suffirait pour altérer, dans le rapport d'environ $\frac{1}{50}$, la valeur assignée à la densité. D'un autre côté, une erreur d'un milligramme dans la pesée changerait cette même valeur dans le rapport de $\frac{1}{84}$. Comme la grandeur de l'erreur possible diminue à mesure que s'accroît la force élastique de la vapeur, son influence sera moins à craindre dans les résultats qui vont suivre. Les deux séries marquées des n°s III et IV ont été obtenues à l'aide du même ballon, en ajoutant aux $0^{gr},084$ qu'il contenait déjà, d'abord 0,101, puis 0,106 d'acide acétique.

	Températures.	Forces élastiques.	Densités.
II.	11°,5	3,76	3,88
	19,0	4,00	3,75
	21,0	4,06	3,72

	Températures.	Forces élastiques.	Densités.
III.	12,0	5,23	3,92
	20,0	5,56	3,77
	24,0	5,75	3,70
	30,0	6,03	3,60
IV.	20,0	8,55	3,88
	22,0	8,64	3,85
V.	20,5	10,03	3,95
	28,0	10,03	3,75
	35,0	11,19	3,64
	36,5	11,32	3,62

La tension maximum de la vapeur d'acide acétique est d'environ $7^{mill},7$ à 15 degrés; 14,5 à 22; 23 à 32.

La dissemblance de dilatabilité par la chaleur qui existe entre la vapeur acétique et l'air, et qui se révélait déjà dans la comparaison des résultats obtenus par M. Dumas et par moi, a été démontrée et mise dans tout son jour par M. Cahours, pour l'intervalle de température compris entre 125 et 250 degrés; mais elle se manifeste bien plus forte encore aux températures modérées : car alors, pour une même variation thermométique, la vapeur acétique, même sous des pressions éloignées de celles qui détermineraient sa liquéfaction, se dilate ou se contracte deux fois à deux fois et demie autant que l'air.

On voit, de plus, que la vapeur acétique froide est loin d'obéir à la loi de Mariotte; car sa densité, par rapport à l'air dans les mêmes conditions, augmente notablement à mesure que la pression devient plus forte, la température restant d'ailleurs constante. Nous citerons comme exemple les valeurs suivantes, que nos observations donnent comme corrélatives:

	A la températ. de 20 degrés.				A la températ. de 30 deg.	
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
Forces élastiques...	4,0	5,6	8,5	10,0	6,0	10,7
Densités...........	3,74	3,77	3,88	3,96	3,60	3,73

Malgré une énorme raréfaction produite par l'exiguïté de la pression, la vapeur acétique froide conserve toujours une densité anomale, très-éloignée de celle qui correspond

aux hautes températures. Ainsi, à 15 ou 20 degrés, son poids spécifique est d'environ 3,7 sous la pression de 2$^{\text{millim.}}$,5, tandis qu'il se réduit à 2,1 vers 250 degrés sous la pression d'une atmosphère. Cependant, dans le second cas, la raréfaction est centuple de ce qu'elle est dans le premier. Il s'en faut donc de beaucoup que les anomalies que nous signalons dépendent essentiellement de la distance des molécules.

Cette conclusion pourrait toutefois être déclinée au moyen d'une hypothèse : ce serait celle qui attribuerait à l'acide acétique en vapeur plusieurs sortes de groupements moléculaires. Ainsi l'on pourrait supposer que ces atomes élémentaires sont capables de se grouper de deux façons, en formant tantôt des molécules conformes aux idées habituellement admises, et tantôt des molécules de masse double. Celles-ci seraient en rapport avec la théorie qui, en raison de l'existence des biacétates, mettrait l'acide acétique au rang des acides dits *bibasiques*.

Dans l'hypothèse énoncée, le premier arrangement moléculaire subsisterait seul sous l'empire d'une chaleur suffisamment élevée. A 150 degrés, sous la pression ordinaire, les deux sortes de molécules existeraient ensemble en quantité à peu près égale. Au-dessous de cette température, les groupes les plus condensés deviendraient prédominants; peut-être même un froid intense n'en permettrait-il point d'autres. La chaleur ou la diminution de pression n'opéreraient que graduellement le dédoublement des derniers groupes, comme on voit souvent les mêmes influences déterminer des décompositions qui ne sont d'abord que partielles, et dont les progrès ne s'étendent que par suite d'un accroissement d'intensité dans les causes agissantes.

Acide formique.

Quand je me suis occupé pour la première fois de la densité de la vapeur formique (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVIII, p. 420), j'ai expérimenté sur un produit concentré à l'aide de la machine pneumatique. Ce moyen de préparation était alors recommandé par d'excellents auteurs; mais, ayant voulu depuis en vérifier l'efficacité, il m'a été impossible, en opérant cependant sur de fortes quantités d'acide formique étendu d'environ son poids d'eau, de l'amener même à l'état bihydraté. La réaction du gaz sulfurique sur le formiate de plomb me fournit un acide à très-peu près concentré, que je fis servir à de nouvelles expériences décrites dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 769. Elles conduisent au nombre 2,13 pour le poids spécifique de la vapeur, à 115 ou 118 degrés sous la pression de 0m,657, ou bien à une température un peu moindre sous une pression un peu plus faible.

Les recherches de M. Cahours sur l'acide acétique ont amené ce savant à présumer par analogie qu'à un degré de chaleur élevé, la vapeur de l'acide formique, comme celle de l'acide précédent, correspondrait au quart de l'équivalent. L'expérience a démontré la justesse de cette prévision.

Le tableau ci-dessous contient mes derniers résultats obtenus dans des conditions diverses. Malgré les soins apportés dans la préparation de l'acide employé, l'essai acidimétrique y annonçait une très-légère surhydratation.

Températures.	Pressions.	Densités.
15°,5	2,61	2,86
20,0	2,72	2,80
31,5	3,04	2,60
11,0	7,26	3,02
15,0	7,60	2,93
20,0	7,99	2,85
30,5	8,83	2,69

Températures.	Pressions.	Densités.
10°,5	14,69	3,23
12,5	15,20	3,14
16,0	15,97	3,13
20,0	16,67	2,94
24,5	17,39	2,86
30,0	18,28	2,76
18,5	23,53	3,23
22,0	25,17	3,05
29,0	27,40	2,83
34,5	28,94	2,77
99,5	690	2,52
99,5	684	2,49
99,5	676	2,46
99,5	662	2,44
99,5	641	2,42
99,5	619	2,41
99,5	602	2,40
99,5	557	2,34
101,0	693	2,44
101,0	650	2,41
105,0	691	2,35
105,0	650	2,33
105,0	630	2,32
108,0	687	2,31
111,5	690	2,25
111,5	690	2,22
115,5	649	2,20
115,5	640	2,16
117,5	688	2,13
118,0	650	2,13
124,5	670	2,06
124,5	640	2,04
125,5	687	2,05
125,5	645	2,03
184,0	750	1,68
216,0	690	1,61

Le procédé que j'ai décrit à l'occasion de l'acide acétique m'a servi pour les observations faites entre 10 et 35 degrés.

Les expériences dans lesquelles la vapeur était chauffée aux degrés compris entre 99 et 126 ont été exécutées à

l'aide de la méthode de M. Gay-Lussac légèrement modifiée. L'éprouvette graduée ne reposait pas sur le fond de la chaudière; elle entrait dans une éprouvette posée en sens inverse, et pouvait être à volonté soulevée plus ou moins. Comme le mercure de l'éprouvette graduée ne communiquait pas avec celui où plongeait le bas du manchon, il fallait, dans l'évaluation de la force élastique de la vapeur, tenir compte de la pression exercée par l'eau ou la dissolution saline. Un aréomètre flottant dans ce liquide en indiquait approximativement la densité. Avant l'emploi de la disposition que je viens de mentionner, la vapeur variait très-notablement de volume selon l'ébullition plus ou moins vive du liquide environnant, et elle était toujours à un plus haut degré de chaleur que le thermomètre placé auprès de l'éprouvette; elle était trop influencée par la température du mercure en contact avec la chaudière. Cette cause d'erreur est à peu près négligeable dans les cas ordinaires, où l'on opère sur des vapeurs moins dilatables, surtout quand les niveaux du mercure sont très-différents.

Quant aux densités relatives aux températures de 184 et 216 degrés, elles ont été déterminées par le procédé de M. Dumas. La pression atmosphérique était $0^m,750$ lors de ces deux expériences; mais, dans l'une, il ne resta point d'air avec la vapeur, tandis que, dans l'autre, la vapeur ne dut occuper que les 0,92 de la capacité du vase; conséquemment sa pression a été évaluée à $0^m,690$.

La vapeur formique saturée a environ 19 millimètres de tension à 13 degrés, 20,5 à 15 degrés, 33,5 à 22 degrés, et 53,5 à 32 degrés.

Il y aurait lieu, comme on le voit, de présenter sur l'acide formique des réflexions analogues à celles dont l'acide acétique a été l'objet. La vapeur du premier est même encore plus dilatable que celle du second.

On peut juger de l'influence de la pression sur le poids spécifique de la vapeur formique froide par les nombres

suivants, qui doivent à peu près se correspondre :

	A la température de 15 degrés.		
Pressions...	2,6	7,6	15,8
Densités....	2,87	2,93	3,06

	A la température de 20 degrés.			
Pressions...	2,7	8,0	16,7	24,2
Densités....	2,80	2,85	2,94	3,15

	A la température de 25 degrés.			
Pressions...	2,9	8,4	17,5	26,2
Densités....	2,71	2,77	2,85	2,94

	A la températuee de 30 degrés.			
Pressions...	3,1	8,8	18,3	27,8
Densités....	2,61	2,70	2,76	2,81

Aux températures peu élevées, le poids spécifique de l'acide formique gazéifié peut atteindre et même dépasser le double de ce qu'il est, au delà de 200 degrés. Mais alors la force élastique de la vapeur n'est pas bien éloignée de la tension maximum. Voudrait-on soutenir l'hypothèse qui prêterait à l'acide formique deux sortes de groupes moléculaires, correspondant respectivement aux densités 1,59 et 3,18 ; on combattrait l'objection qui se baserait sur l'existence de densités supérieures au dernier nombre cité, en répondant que, quand l'expérience assigne à la vapeur ces fortes pesanteurs spécifiques, elle subit une influence spéciale, dont la puissance se fait généralement sentir sur toutes sortes de vapeurs, et entre autres sur la vapeur aqueuse, comme l'a récemment démontré M. Regnault ; en un mot, on en attribuerait la cause aux conséquences encore très-obscures de conditions trop voisines du point de saturation.

Acide sulfurique.

La dilatation de l'acide sulfurique gazéifié n'est pas moins anormale que celle des vapeurs acétique et formique. C'est ce que démontrent les densités réunies dans le tableau qui suit :

TEMPÉRATURES.	DENSITÉS BRUTES		DENSITÉS corrigées.	PRESSIONS atmosphériques.	FORCES élastiques calculées pour la vapeur.
	d'après les pesées.	d'après la neutralisation			
				m	m
332......	2,62	2,56	2,50	0,752	0,690
345.	2,28	2,26	2,24	0,745	0,708
365......	2,18	2,15	2,12	0,745	0,745
416......	1,77	1,73	1,69	0,746	0,735
498.....	1,80	1,74	1,68	0,748	0,725

C'est par le procédé de M. Dumas, et à l'aide d'un bain d'alliage fusible, que les expériences ont été faites. Les ballons ou tubes employés ont toujours été attaqués, et le poids de la matière que la balance constata dans leur intérieur se trouva supérieur au poids de l'acide déduit de sa capacité de saturation accusée par un alcali titré. Comme il s'est nécessairement formé un sulfate acide fixe, que l'on se base soit sur les seules pesées, soit même sur les résultats acidimétriques, on assignera aux densités desvaleurs trop fortes. On ne peut pas s'éloigner beaucoup de la vérité en supposant l'erreur deux fois plus grande dans le premier cas que dans le second; et c'est d'après cette supposition qu'ont été faites les corrections. Les nombres de la dernière colonne ont été obtenus en tenant compte de la quantité d'air resté avec la vapeur.

La théorie attribuerait à la vapeur d'acide sulfurique hydraté une densité de 1,64, dans l'hypothèse de la réunion de l'eau et de l'acide anhydre sans condensation. Ce nombre coïncide assez bien avec le résultat des expériences effectuées aux températures supérieures à 400 degrés.

L'équivalent admis par M. Gerhardt pour l'acide sulfurique hydraté est double de celui auquel ce chimiste distingué serait conduit par les principes qu'il a adoptés, s'il s'appuyait sur la densité qui vient d'être mentionnée. Mais il reste la possibilité de supposer que le sulfate hydrique

(ou sulfate normal G) est susceptible d'une décomposition par laquelle il se partagerait en anhydre et en eau libre, soit partiellement, soit complétement, selon le degré de la chaleur.

J'ai déjà fait connaître les densités de plusieurs vapeurs dans lesquelles on pouvait raisonnablement croire à l'existence d'une scission analogue. Dans la seconde partie de ce Mémoire, j'en produirai encore d'autres exemples. Je montrerai aussi que le soufre en vapeur est sujet, de même que les corps composés observés par M. Cahours et par moi, à de remarquables anomalies dans sa dilatation.

MÉMOIRE

Sur un nouveau procédé de dosage du fer par la voie humide;

PAR M. FRÉDÉRIC MARGUERITTE.

L'analyse des minerais de fer a de tout temps fixé l'attention des chimistes, en raison de l'importance de leur exploitation, et le développement considérable qu'ont pris, depuis quelques années surtout, les établissements métallurgiques, a donné à la détermination quantitative de ce métal un nouveau degré d'intérêt.

Parmi les divers modes d'analyse, il en est un qui est généralement employé : il consiste à simuler en petit l'opération qui s'effectue en grand dans un haut fourneau; c'est-à-dire que le minerai, après avoir été mélangé avec les fondants appropriés à sa nature, est soumis, dans un creuset brasqué, à une température élevée et soutenue. On obtient ainsi un culot de fonte dont le poids sert à indiquer la richesse en fer du minerai. Mais on conçoit aisément que ce procédé ne puisse être très-rigoureux, car l'exacti-

tude de ses résultats dépend de la température à laquelle on opère, et des matières que l'on emploie comme fondants, dont le choix, au reste, n'a rien d'absolu.

On sait d'ailleurs que le milieu où la fusion s'opère retient des quantités quelquefois très-notables de fer, que le culot de fonte lui-même peut être souillé de carbone, de silice, de phosphore, d'arsenic, de manganèse, et que de nombreuses parcelles de fonte se trouvent souvent disséminées dans le laitier.

L'autre méthode analytique, qui consite à dissoudre le minerai dans un acide, et à précipiter l'oxyde de fer en le purifiant de toutes les substances qui lui sont étrangères, nécessite des traitements fort longs, surtout quand le minerai contient des phosphates et exige, de la part de l'opérateur, une certaine habileté pratique, qui en rend l'emploi difficile et les résultats variables.

Aussi est-il assez rare que les analyses des minerais, des laitiers, des scories, des fontes puissent être faites sur le lieu même de l'exploitation.

Cependant il serait peut-être intéressant de pouvoir comparer facilement entre eux les résultats des différentes fusions, de se rendre compte de la quantité de fer que les scories retiennent dans telles ou telles circonstances, et reconnaître aussi dans les diverses fontes les proportions réelles du fer, et, par différence, celles des matières étrangères qui sont une des principales causes qui font varier leur qualité.

J'ai donc pensé qu'il pourrait être utile d'indiquer un mode de dosage du fer qui, par son exactitude, remplaçât avantageusement les procédés anciens, et qui, en raison de son exécution simple et rapide, pût être employé par les maîtres de forges. Je me suis attaché à abréger autant que possible la durée de l'expérience, à éviter les difficultés dans l'opération, et à atteindre cependant toute *l'exactitude désirable*. J'insiste sur ce point, que l'applica-

tion de ce procédé peut être faite par des personnes pour ainsi dire étrangères à la chimie.

Le nouveau mode de dosage que je vais indiquer repose sur l'emploi d'une liqueur normale : on connaît les avantages que présentent, sur toutes les autres méthodes analytiques, celles qui sont fondées sur ce principe, et il suffit de citer à cet égard le détermination de l'argent par M. Gay-Lussac, et celle du cuivre par M. Pelouze.

Bien que la détermination quantitative du fer ne demandât pas une exactitude aussi rigoureuse que celle de l'argent et du cuivre qui entrent dans les alliages monétaires et autres non moins importants, j'ai tenté néanmoins de me rapprocher autant que possible de ces deux procédés.

Le mode d'analyse que je soumets à l'appréciation des chimistes et des maîtres de forges est fondé sur l'action réciproque des sels de protoxyde de fer et du caméléon minéral (permanganate de potasse); d'où il résulte qu'une quantité quelconque de fer détruit une quantité de caméléon qui lui est exactement correspondante.

Ainsi, étant donnée la dissolution de fer du maximum telle qu'on l'obtient le plus souvent en traitant les minerais naturels par un acide, il suffit de la ramener au minimum et d'ajouter ensuite peu à peu une liqueur titrée de permanganate de potasse. Tant qu'il reste une trace de protoxyde de fer à peroxyder, la couleur du caméléon disparaît instantanément; mais il arrive un moment où la dernière goutte que l'on a versée n'est pas détruite, et où tout le liquide prend une teinte rose très-marquée. Ce caractère indique que l'opération est terminée, et à la quantité de permanganate qu'il a fallu employer correspond la quantité de fer contenue dans la dissolution.

Cette réaction est extrêmement nette et présente une grande sensibilité; car on sait combien est intense la propriété tinctoriale du caméléon minéral, et qu'il suffit d'une

quantité très-minime de ce sel pour communiquer une teinte très-sensible à un volume d'eau considérable ; aussi le terme de l'expérience est-il indiqué avec beaucoup de précision.

L'action réciproque des protosels de fer et du caméléon peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$Mn^2O^7, KO = Mn^2O^2 + O^5 + KO,$$
$$Mn^2O^2 + O^5 + KO + 5Fe^2O^2 = Mn^2O^2 + 5Fe^2O^3 + KO.$$

On voit que 1 équivalent de permanganate de potasse peut peroxyder 10 équivalents de protoxyde de fer il est inutile de dire que la liqueur au sein de laquelle s'effectue cette réaction doit contenir un excès d'acide suffisant, pour que le peroxyde de fer qui se forme, le protoxyde de manganèse et la potasse qui résultent de la décomposition du permanganate de potasse, puissent être maintenus en dissolution ; de telle sorte qu'on opère sur une liqueur parfaitement limpide, qui à mesure que le fer se peroxyde, prend une légère teinte jaune, mais qu'on ne peut jamais confondre avec la coloration rose du caméléon.

Une expérience directe a confirmé l'exactitude de l'équation précédente : $0^{gr},350$ de fer, dissous dans l'acide chlorhydrique, ont été mis en contact avec 0,198 de beaux cristaux de permanganate de potasse, quantités qui devaient théoriquement se neutraliser ; aussi la dissolution s'est-elle colorée en rose par l'addition de 0,002 de caméléon.

Si maintenant on considère les opérations qui se présentent dans l'application de ce procédé, on voit qu'elles se résument :

1°. A dissoudre le minerai dans un acide (l'acide chlorhydrique par exemple) ;

2°. A ramener la dissolution du persel de fer qui en résulte le plus généralement, à l'état de protosel : on peut employer à cet effet, soit du zinc métallique, soit l'acide sulfureux ou du sulfite de soude, et, dans ce dernier cas, on fera bouillir la liqueur pour chasser l'excès d'acide sulfureux ;

3°. A verser ensuite avec précaution la liqueur normale de caméléon, jusqu'à ce que la teinte rose se manifeste, et à lire sur la burette graduée le nombre de divisions qu'il a fallu employer.

Après avoir attaqué le minerai par l'acide chlorhydrique, ce qui se fait avec facilité, on ajoute à la dissolution, comme il vient d'être dit, une lame de zinc ou du sulfite de soude pour la ramener au minimum : or on conçoit qu'il est indispensable que cette réduction soit complète; car, les persels de fer ne réagissant pas sur le caméléon, tout ce qui resterait au maximum échapperait à son action et ne serait pas compté comme fer.

Il est facile de démontrer que la dissolution d'un persel de fer est complétement ramenée au minimum, soit par une lame de zinc, soit par l'acide sulfureux ou un sulfite; car la liqueur perd peu à peu sa couleur jaune et ne conserve plus qu'une teinte vert pâle qui est propre aux sels de protoxyde de fer; en outre, les réactifs n'ont pas indiqué la plus petite trace de fer au maximum.

D'un autre côté, il est nécessaire, lorsqu'on emploie un sulfite pour la réduction, que la liqueur ne retienne pas d'acide sulfureux, qui, en contact avec le caméléon, lui prendrait de l'oxygène pour se convertir en acide sulfurique, et réagirait à la manière du fer; aussi faut-il porter la liqueur à l'ébullition pour chasser l'excès d'acide sulfureux, et quelques minutes suffisent pour obtenir ce résultat d'une manière complète.

En effet, en traitant une certaine quantité de sulfite de soude par un excès d'acide chlorhydrique, et la soumettant à une très-courte ébullition, si l'on ajoute une goutte de caméléon, sa décoloration n'a pas lieu; ce qui ne manquerait pas d'arriver s'il restait la moindre quantité d'acide sulfureux.

Le sulfite de soude choisi comme réduisant pourrait présenter, dans certains cas, une chance d'erreur, et bien que, pour les quantités employées dans l'analyse, dix mi-

nutes de pleine ébullition soient plus que suffisantes pour chasser l'excès d'acide sulfureux, et qu'il soit, au reste, facile de reconnaître sa présence à son odeur caractéristique, l'emploi du zinc métallique (exempt de fer) aurait l'avantage de ne laisser aucune incertitude et serait peut-être, pour cette raison, à préférer dans l'application pratique du procédé.

Une objection se présentait naturellement : c'était de savoir si les sels de fer, une fois ramenés au minimum, ne se réoxydaient pas avec une grande rapidité, et si l'opération ne donnait pas des résultats d'autant plus inexacts qu'elle avait duré plus longtemps. L'expérience suivante lève toute espèce de doute à cet égard : On pesa 1 gramme de fer qui fut traité par l'acide chlorhydrique; la dissolution qui en résulta fut étendue d'eau et abandonnée au contact de l'air. Au bout de quatre heures, on versa la liqueur normale, et il fallut en employer un nombre de divisions exactement égal à celui qu'avaient exigé pour le même poids les expériences faites sans aucun retard. Ce fait prouve d'une manière évidente que les sels de protoxyde de fer au sein d'une liqueur acide ne se convertissent en persels qu'avec une extrême lenteur.

En examinant la composition du plus grand nombre des minerais de fer établie par divers auteurs, et particulièrement par MM. Berthier et Karsten, on remarque que les corps qui les constituent le plus ordinairement sont :

Minerais.	Minéraux.
Le fer.	Le cobalt.
Le zinc.	Le nickel.
L'acide phosphorique	Le chrome.
La chaux.	Le tungstène.
L'alumine.	
La magnésie.	
La silice.	
L'arsenic.	
Le cuivre.	

Bien qu'on pût facilement prévoir que la plupart de ces

substances n'apporteraient aucune perturbation dans la marche de l'analyse, j'ai voulu toutefois m'en assurer par l'expérience. A cet effet, j'ai pris une quantité déterminée et constante de fer, et, après l'avoir mélangée successivement avec chacun de ces corps, le nombre de divisions de la liqueur normale est resté invariable.

La présence du manganèse, du zinc, du titane, du tungstène, de l'acide phosphorique, de la chaux, de la magnésie, de l'alumine, de la silice n'a modifié en rien les résultats qu'on devait obtenir.

Toutefois, le cobalt, le nickel, le chrome pouvaient, en raison de la couleur propre à leurs dissolutions, présenter cet inconvénient, de marquer la coloration rose du caméléon, qui est le caractère final de l'expérience. Mais, ayant ajouté une certaine quantité de fer à tous ces métaux à la fois en proportions bien supérieures à celles qui se rencontrent dans les minerais naturels, on a pu apprécier la coloration rose du caméléon tout aussi facilement que dans les cas ordinaires, et, semblables sous ce rapport au manganèse, ils sont restés sans action sur le permanganate de potasse.

L'arsenic et le cuivre sont, parmi les substances désignées, les seules qui semblaient de nature à altérer les résultats; car, sous l'influence de l'acide sulfureux, l'acide arsénique devient acide arsénieux, les sels de bioxyde de cuivre deviennent sels de protoxyde, et reprennent ensuite de l'oxygène au caméléon.

Mais cette difficulté disparaît si, au lieu du sulfite de soude pour ramener la dissolution au minimum, on se sert du zinc, qui, comme l'on sait, précipite l'arsenic et le cuivre à l'état métallique; et, pour cette raison encore, le zinc employé comme réduisant mérite donc la préférence sur les sulfites ou l'acide sulfureux.

Les minerais dans lesquels se rencontre l'arsenic sont, il *est vrai*, peu intéressants au point de vue de leur exploita-

tion, car la fonte et le fer qui en résultent sont d'une qualité telle, qu'on les rejette ordinairement; cependant, pour les cas où le cuivre et l'arsenic se présentent, il suffit d'apporter au procédé général une légère modification.

En effet, lorsque la dissolution du zinc est terminée, c'est-à-dire quand il ne se dégage plus d'hydrogène, s'il reste quelques petites particules brillantes, métalliques, lourdes, tombant au fond du vase, un résidu en un mot(1), on est averti que le minerai contient de l'arsenic ou du cuivre; il faut alors filtrer la liqueur, et, après avoir lavé trois ou quatre fois le filtre à l'eau commune, on continue l'opération comme de coutume.

Il n'y a donc, pour ce cas exceptionnel, qu'une filtration de plus, qui ne présente aucun des inconvénients qu'entraîne le lavage d'un précipité.

Ce procédé est donc applicable pour tous les cas qui peuvent se présenter; son exécution, comme on vient de le voir, est simple et rapide. Quant à l'exactitude des résultats qu'il donne, il peut, entre les mains de tout le monde, indiquer de 1 à 1,04 pour 100 la quantité réelle de fer contenue dans un minerai; mais, pour un opérateur exercé, l'erreur est toujours moindre de 1 pour 100.

DESCRIPTION DU PROCÉDÉ.

Préparation du permanganate de potasse.

Il existe plusieurs manières de préparer le caméléon minéral; la plus simple est celle qu'a indiquée M. Gregory. Elle consiste à prendre en atomes 1 de chlorate de potasse, 3 de potasse hydratée et 3 de peroxyde de manganèse réduit en poudre fine. On broie ensemble dans un mortier le chlorate et le peroxyde, puis on y ajoute la potasse dissoute dans un peu d'eau. On obtient de cette manière un mélange

(1) Il est, par conséquent, indispensable d'avoir un métal exempt de fer, et qui ne laisse point de résidu après sa dissolution dans un acide, et l'on *peut, au reste, facilement se procurer*, dans le commerce, du zinc qui remplisse *ces conditions.*

intime de ces substances qu'on place dans un creuset que l'on chauffe pendant environ une heure et demie à une chaleur rouge sombre. On traite ensuite la masse qui en résulte par une quantité d'eau telle, qu'on obtienne la dissolution du permanganate la plus concentrée possible, à laquelle on ajoute de l'acide nitrique étendu d'eau de la moitié de son volume, jusqu'à ce que la couleur soit d'un beau violet; on filtre la liqueur sur un entonnoir garni de verre en poudre ou d'amiante, afin de séparer le peroxyde de manganèse qu'elle tient en suspension.

Dans cet état, le permanganate de potasse peut être employé pour l'analyse.

J'ai indiqué le moyen d'obtenir le caméléon pour les personnes qui ne pourraient se le procurer que par elles-mêmes; mais il est bon de dire que cette liqueur se trouve toute préparée chez tous les fabricants de produits chimiques, et je me suis même attaché à faire usage de caméléon pris dans le commerce.

Le permanganate de potasse n'est pas, comme on pourrait le supposer, d'une instabilité telle, qu'il ne puisse être employé comme liqueur normale; car je me suis servi, pendant plus d'un mois, d'une liqueur qui n'avait pas changé sensiblement de titre.

Le caméléon ne paraît donc subir aucune décomposition spontanée; il faut seulement avoir soin de le préserver du contact des matières organiques, et de l'action trop directe des rayons lumineux; et, à cet effet, il suffit de le renfermer dans un flacon bouché à l'émeri et revêtu d'une enveloppe de papier noir.

Au reste, comme pour les liqueurs normales même les plus stables, il faut toujours, avant de faire une analyse définitive, s'assurer du titre exact : il serait de peu d'importance qu'une liqueur fût plus ou moins altérable au delà du temps plus que nécessaire pour faire une série de vingt ou trente analyses.

Détermination du titre de la liqueur normale.

Pour déterminer le titre de la liqueur normale, on pèse exactement 1 gramme de fer, et l'on choisit à cet effet des fils de clavecin qui sont fabriqués avec du fer sensiblement pur. On le dissout dans 20 centimètres cubes environ d'acide chlorhydrique fumant et exempt de fer, que l'on trouve facilement dans le commerce. Après que le dégagement d'hydrogène a cessé, c'est-à-dire que la dissolution est complète, on étend la liqueur d'environ 1 litre d'eau commune.

On introduit ensuite la dissolution de permanganate de potasse dans une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes, et l'on fait que la surface supérieure du liquide coïncide avec le trait qui indique le zéro (1).

On verse ensuite cette liqueur goutte à goutte dans la dissolution du gramme de fer, à laquelle on imprime un mouvement giratoire pour faciliter la réaction. Pendant un certain temps, le caméléon est détruit; mais, lorsque la coloration caractéristique se manifeste, on lit avec soin le nombre de divisions qui a été employé.

Supposons qu'il ait fallu 30 centimètres cubes de la liqueur normale pour réagir sur le gramme de fer; lorsqu'on voudra traduire en poids les résultats de l'analyse d'un minerai, il suffira d'établir cette proportion :

Si 30 centimètres cubes représentent 1 gramme de fer, combien le nombre de centimètres cubes trouvés dans l'expérience représente-t-il de fer?

Il faut, autant que possible, que la liqueur normale ne soit pas trop concentrée, car on comprend qu'une erreur qu'on pourrait commettre serait relativement plus forte sur un petit nombre de divisions que sur un grand.

Lorsque la dissolution du caméléon est trop cencentrée,

---

(1) A cause de la coloration de la liqueur, il est plus facile de lire le haut que le bas de la courbe.

il est toujours facile, en lui ajoutant une quantité d'eau convenable, de la rendre plus faible de moitié, d'un quart, d'un cinquième, etc., de manière à la rapprocher le plus possible du titre de 30 centimètres cubes pour 1 gramme de fer.

Analyse d'un minerai.

On pèse exactement 1 gramme du minerai réduit en poudre impalpable qu'on place dans un matras de la contenance de 1 litre environ, dans lequel on verse 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant et pur. On soumet la liqueur à une ébullition modérée jusqu'à ce que le minerai soit entièrement attaqué, et qu'il ne reste plus la moindre parcelle ayant la couleur ou l'aspect du minerai.

On ajoute de l'eau commune jusqu'au tiers de la capacité du matras, et l'on opère la réduction au minimum de la liqueur par l'addition de 6 grammes de zinc exempts de fer ou de 4 grammes de sulfite de soude (1). Il est préférable, au lieu de lames, de se servir de tournures de zinc, et en faisant en sorte que la dissolution marche modérément, afin que toutes les parties du liquide aient le temps de venir tour à tour se mettre en contact avec les surfaces réagissantes; on obtient toujours ainsi une réduction complète.

La liqueur, après avoir été ramenée au minimum, est presque incolore et ne doit, dans aucun cas, présenter la plus légère teinte jaunâtre qui rappellerait les sels de fer au maximum.

---

(1) Il est facile de reconnaître la pureté du zinc que l'on emploie, car il suffit d'en dissoudre un poids quelconque dans l'acide chlorhydrique, d'étendre d'eau et d'ajouter une goutte de caméléon; il contiendra du fer s'il y a décoloration, et il sera pur au contraire et admissible pour l'analyse, si la couleur rose se manifeste. Dans le cas où le zinc que l'on aurait à sa disposition ne serait pas parfaitement pur, il faudrait voir combien de gouttes de caméléon il décolore sous le poids de 6 grammes, et les retrancher du nombre obtenu dans l'analyse du minerai. Au moyen de cette correction, toute espèce de zinc pourrait, à la rigueur, être employée.

Si, après que le zinc a été totalement dissous, on ne remarque aucune paillette brillante ayant l'aspect métallique, c'est que le minerai ne contient ni arsenic ni cuivre; on est donc dispensé de la filtration, qui serait absolument nécessaire s'il en était autrement.

Après avoir étendu d'eau commune la dissolution jusqu'aux trois quarts de la capacité du matras, on y verse goutte à goutte la liqueur normale, jusqu'à ce que la coloration rose se manifeste.

L'expérience est alors terminée; on lit avec soin le nombre de divisions qui a été employé, et la proportion que j'ai indiquée plus haut fait connaître la richesse du minerai.

A l'aide de ce procédé, on peut facilement reconnaître la plus ou moins grande pureté d'un fer, d'un acier ou d'une fonte. Pour les fers et les aciers, l'analyse ne présente aucune difficulté; car il suffit de les dissoudre dans l'acide chlorhydrique et d'ajouter ensuite la liqueur normale, la dissolution se trouvant par elle-même au minimum d'oxydation. Mais il existe certaines fontes qui laissent, après avoir été dissoutes dans les acides, des matières huileuses qui sont de nature à réagir sur le caméléon; il est nécessaire, dans ces circonstances, d'évaporer la dissolution à sec avec du chlorate de potasse, afin de détruire ces matières, de reprendre par l'acide chlorhydrique, de réduire par le zinc, et l'on continue l'opération comme de coutume.

L'emploi du caméléon minéral comme liqueur normale paraît susceptible de rendre, en chimie, quelques services; par exemple, pour analyser les oxydesde fer intermédiaires, l'oxyde des battitures, etc.; en un mot, les mélanges des peroxydes et des sous-oxydes de divers métaux, qui toutefois ne renfermeraient pas d'autres substances capables de réagir simultanément sur le permanganate de potasse.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — AOUT 1846.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	749,71	+28,2		749,71	+31,6		749,44	+32,6		749,40	+26,7		+34,0	+21,5	Nuageux..............	S. O.
2	752,44	+20,5		752,22	+20,9		752,73	+25,8		754,18	+19,9		+26,0	+17,8	Pluie..................	S. O.
3	755,81	+22,5		756,44	+24,4		756,31	+25,3		756,75	+19,8		+27,0	+17,2	Couvert................	S. S. O.
4	756,89	+24,8		756,43	+27,8		755,29	+30,3		754,80	+25,0		+31,0	+16,2	Nuages.................	S. S. E.
5	753,14	+28,7		752,31	+33,6		751,20	+33,4		750,88	+27,0		+35,3	+16,4	Nuageux................	S. E.
6	753,40	+23,4		753,84	+26,0		752,66	+27,8		753,14	+19,0		+28,0	+18,9	Couvert................	S. S. O
7	751,83	+22,1		751,86	+23,9		751,20	+25,2		752,28	+21,5		+25,9	+18,2	Couvert................	O.
8	753,75	+20,0		753,47	+22,5		753,17	+23,5		754,57	+19,6		+25,9	+16,9	Couvert................	S. O.
9	757,57	+19,6		758,03	+21,4		757,93	+22,5		759,25	+17,2		+22,9	+15,5	Couvert................	O. S. O.
10	760,41	+20,2		760,08	+22,9		759,63	+23,0		760,21	+18,3		+23,5	+14,6	Nuageux................	O. S. O
11	760,81	+21,6		760,92	+21,4		760,86	+21,7		761,53	+18,6		+22,8	+13,5	Nuageux................	O.
12	760,98	+20,5		760,27	+23,1		759,79	+23,5		759,86	+18,6		+24,0	+15,0	Nuageux................	O. S. O.
13	755,60	+21,6		754,01	+26,4		752,51	+27,7		751,93	+22,7		+28,3	+12,2	Beau...................	S. O.
14	756,21	+18,0		756,05	+20,5		755,59	+22,9		755,31	+19,0		+23,0	+14,2	Beau...................	O. N. O.
15	753,04	+22,0		751,92	+26,0		750,76	+27,5		750,96	+21,6		+28,1	+12,4	Très-beau..............	S. S. E
16	753,88	+17,9		754,04	+21,2		754,09	+21,6		755,34	+19,0		+22,0	+15,0	Nuageux................	O. N. O.
17	753,24	+21,0		754,57	+23,5		753,62	+24,6		752,64	+19,4		+24,8	+15,8	Nuageux................	S. S. E.
18	751,13	+22,5		750,49	+24,2		750,94	+18,5		751,90	+15,7		+24,0	+13,0	Couvert................	O. violent.
19	752,48	+15,8		752,25	+18,7		752,70	+18,8		754,44	+15,7		+19,0	+11,8	Couvert................	S. O.
20	755,66	+18,1		755,36	+20,0		754,57	+20,2		753,74	+16,2		+21,0	+14,0	Très-nuageux...........	O. N. O.
21	748,38	+18,5		748,83	+16,6		749,06	+21,0		752,47	+16,5		+20,9	+15,1	Pluie abondante........	N. N. O. fort.
22	754,25	+18,7		754,19	+21,5		754,35	+20,9		756,43	+18,0		+21,8	+14,6	Très-nuageux...........	N. E.
23	757,77	+18,7		757,87	+20,4		757,73	+20,8		758,80	+18,6		+21,8	+15,6	Couvert................	N.
24	759,22	+17,2		758,86	+19,2		758,80	+20,2		758,67	+18,6		+21,4	+13,0	Couvert................	N. O.
25	759,57	+17,1		758,25	+19,9		758,95	+19,3		758,94	+16,8		+20,1	+15,6	Couvert................	N. N. E.
26	756,92	+18,7		755,90	+23,4		754,66	+25,3		754,72	+20,9		+25,8	+13,0	Nuageux................	N. E.
27	753,34	+19,2		752,89	+23,8		752,19	+24,8		752,57	+22,3		+25,5	+15,0	Nuageux................	E.
28	752,83	+20,0		752,57	+24,0		752,01	+23,5		751,29	+18,4		+24,7	+17,0	Voilé..................	N. N. E.
29	751,71	+19,5		752,13	+22,4		752,41	+23,5		754,58	+18,9		+23,6	+15,0	Nuageux................	N.
30	758,00	+19,2		757,96	+22,2		757,67	+24,0		760,19	+17,6		+24,0	+13,1	Nuageux................	N. N. O.
31	761,00	+17,8		760,16	+21,3		759 50	+23,0		760,32	+19,0		+23,0	+15,0	Très-nuageux...........	N.
1	754,50	+23,0		754,44	+25,5		753,96	+26,9		754,35	+21,4		+28,0	+17,3	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	755,50	+19,9		754,99	+22,5		754,54	+22,7		754,77	+18,7		+24,7	+13,7	... Moy. du 11 au 20	Cour. 8 558
3	755,73	+18,6		755,42	+21,3		755,21	+22,4		756,27	+18,7		+23,0	+14,7	... Moy. du 21 au 31	Terr. 7,837
	755,26	+20,4		754,87	+23,1		754,50	+23,8		754,23	+19,0		+25,1	+15,2	... Moyenne du mois...... + 20°,1	

RECHERCHES

Sur de nouvelles combinaisons sulfurées du méthyle et de l'éthyle;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS.

PREMIER MÉMOIRE.

Dans son grand travail relatif à l'action du chlore sur les éthers, M. Regnault a fait connaître aux chimistes un procédé fort ingénieux et d'une simplicité parfaite pour la préparation des monosulfures d'éthyle et de méthyle. Dans ce même travail, ce savant a décrit avec soin les principales propriétés du sulfure simple de méthyle. Depuis lors, Grégory prépara le mercaptan de la série méthylique, et démontra que ce corps possédait des propriétés toutes semblables à celles que nous offre le mercaptan de la série de l'alcool ordinaire, ce que l'analogie faisait évidemment prévoir. Il restait à rechercher si le système moléculaire C^4H^6, qui forme les deux combinaisons C^4H^6S et C^4H^6S, H^2S, serait susceptible de former, à l'instar des métaux alcalins, des combinaisons plus sulfurées : tel est le but que je me suis proposé en entreprenant les recherches suivantes.

Or je me suis assuré que, soit qu'on fasse usage de la méthode imaginée par M. Regnault, soit qu'on ait recours au procédé de M. Zeise, on peut, en remplaçant le monosulfure de potassium par des sulfures plus riches en soufre, se procurer deux nouvelles combinaisons du méthyle : le bisulfure et le trisulfure.

Bisulfure de méthyle.

Le bisulfure de méthyle peut s'obtenir avec une égale facilité, soit en faisant passer un courant de gaz chlorométhylique dans une dissolution alcoolique de bisulfure de potassium, soit en distillant un mélange de deux dissolu-

tions concentrées de bisulfure de potassium et de sulfométhylate de chaux. On obtient, dans les deux cas, un liquide limpide, légèrement jaunâtre, qui commence à bouillir vers 110 à 112 degrés, et dont le point d'ébullition finit par s'élever jusqu'à 160 à 170 degrés.

Si le bisulfure alcalin dont on fait usage est bien pur, la majeure partie du liquide distille entre 110 et 120 degrés. En mettant à part ce produit, le séchant sur du chlorure de calcium, et lui faisant subir une ou deux rectifications ménagées, on obtient, en définitive, un liquide qui bout entre 116 et 118 degrés : c'est le bisulfure de méthyle. A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, parfaitement limpide, réfractant fortement la lumière, et doué d'une odeur d'oignons insupportable et surtout très-tenace. Sa densité est de 1,046 à la température de 18 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau, à laquelle il communique toutefois l'odeur qui lui est essentielle : l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il bout entre 116 et 118 degrés. Par l'approche d'un corps en ignition, il s'enflamme et brûle avec une flamme bleue, en répandant une forte odeur d'acide sulfureux.

Le chlore réagit avec énergie sur ce produit; il se forme d'abord une matière jaune d'ambre qui cristallise en tables rhomboïdales douées de beaucoup d'éclat. Celles-ci se détruisent bientôt, et sont remplacées par un liquide jaunâtre qui devient, à la fin, rouge rubis; en épuisant l'action, on obtient du chlorure de soufre SCl^2, et du sulfure de méthyle perchloré C^4Cl^6S.

Le brome agit également sur ce corps, en formant des produits dérivés par substitution.

L'acide nitrique très-dilué n'attaque pas sensiblement à froid le bisulfure de méthyle; il n'en est pas de même de l'acide de concentration moyenne. Dans ce cas, l'action est des plus vives; de l'acide sulfurique prend naissance en même temps qu'il se produit un acide particulier suscep-

tible de former avec la potasse un sel qui cristallise en longues aiguilles asbestoïdes, et, avec la baryte, un sel qui cristallise en tables incolores douées de beaucoup d'éclat. Il forme également, avec la strontiane, la chaux et l'oxyde de plomb, des sels solubles et cristallisables.

L'acide sulfurique concentré le dissout à froid et le décompose à chaud.

Chauffé dans une cornue avec une dissolution concentrée de potasse, il distille sans paraître éprouver aucune altération; soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. 0gr,463 d'une première préparation m'ont donné 0,263 d'eau et 0,434 d'acide carbonique.

II. 0gr,626 du même produit m'ont donné 0,358 d'eau et 0,582 d'acide carbonique.

III. 0gr,348 du même produit m'ont donné 1,722 de sulfate de baryte; soit 0,2363 de soufre, ou 67,90 pour 100.

IV. 0gr,690 d'un second échantillon m'ont donné 0,398 d'eau et 0,644 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.		
Carbone...	25,57	25,36	"	25,45	C^4..	150,0	25,53
Hydrogène.	6,30	6,34	"	6,40	H^6..	37,5	6,38
Soufre....	"	"	67,90	"	S^2..	400,0	68,09
						587,5	100,00

La densité de vapeur de ce produit vient complétement confirmer la formule précédente; en effet, l'expérience m'a donné les résultats suivants :

Température de l'air..............	22°
Température de la vapeur..........	202°
Excès de poids du ballon..........	0gr,250
Capacité du ballon................	193cc
Baromètre.........................	0m,759
Air restant.......................	1cc

On déduit de là, pour le poids du litre, le nombre.........	4,312
Et, par suite, pour la densité cherchée....................	3,310
Une seconde *expérience* m'a donné.........................	3,287

En supposant que la molécule de ce composé donne deux volumes de vapeur, on aurait 3,259, nombre qui se confond sensiblement avec les précédents.

On voit donc que le bisulfure de méthyle possède un groupement moléculaire semblable à celui du sulfure simple.

Lorsqu'on remplace le bisulfure de potassium par le persulfure de ce métal, dans la préparation précédente, on obtient encore une quantité notable de bisulfure de méthyle; mais il distille en dernier lieu, vers 200 degrés environ, un produit de couleur ambrée plus sulfuré que le précédent, et se comportant, avec l'acide nitrique et le chlore, d'une manière analogue.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},508$ de matière m'ont donné 0,222 d'eau et 0,367 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},384$ du même produit m'ont donné 2,120 de sulfate de baryte; soit 0,290 de soufre, ou 75,6 pour 100.

III. $0^{gr},620$ d'une seconde préparation m'ont donné 0,269 d'eau et 0,438 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone.......	19,70	"	19,26	C^4....	150,0	19,05
Hydrogène .. .	4,85	"	4,80	H^6....	37,5	4,76
Soufre........	"	75,6	"	S^3....	600,0	76,19
					787,5	100,00

Le point d'ébullition élevé de cette substance, et la légère altération qu'elle éprouve de la part de la chaleur, m'ont empêché de prendre la densité de sa vapeur; mais les analyses qui précèdent démontrent d'une manière bien évidente l'existence du trisulfure de méthyle.

Il demeure donc bien établi, par les analyses que je viens de rapporter, que le méthyle peut fournir deux nouvelles combinaisons sulfurées bien définies : ce radical

forme donc, avec le soufre, la série suivante :

C^4H^6, S $C^4H^6, S + H^2S,$ C^4H^6, S^2 C^4H^6, S^3	qui est entièrement comparable à la série des combinaisons sulfurées du potassium	KS $KS + H^2S.$ KS^2 KS^3

Sulfocyanure de méthyle.

M. Liebig a décrit, il y a déjà plusieurs années, sous le nom de *sulfocyanure d'éthyle*, une combinaison qu'il obtenait en distillant un mélange d'alcool, d'acide sulfurique et de sulfocyanure de potassium. Les résultats annoncés par ce savant chimiste furent contestés, et l'existence de ce corps fut regardée comme très-problématique. M'occupant de l'étude des combinaisons sulfurées du méthyle, j'ai dû rechercher s'il ne serait pas possible d'obtenir le sulfocyanure. Or, en employant une méthode analogue à celle qui m'a servi à la préparation des sulfures précédents, je suis parvenu à préparer ce composé dans un état de pureté parfaite. En distillant, en effet, un mélange de parties égales de sulfocyanure de potassium et de sulfométhylate de chaux, employés tous deux en dissolution concentrée, il passe, avec la vapeur d'eau, un liquide jaunâtre pesant, qui, après avoir été desséché sur du chlorure de calcium, présente un point d'ébullition sensiblement fixe : les $\frac{9}{10}$ du produit passent entre 132 et 133 degrés ; pour les dernières portions, la température peut s'élever jusqu'à 137 à 138 degrés.

La préparation de ce produit est difficile à conduire en raison des nombreux soubresauts du liquide, qui déterminent souvent des projections. Il faut avoir soin de chauffer lentement, et employer des cornues dont la capacité doit être au moins décuple de celle du mélange. Le sulfocyanure de méthyle purifié par digestion sur du chlorure de calcium, et par la rectification, est un liquide incolore et très-limpide. Il possède une odeur alliacée : sa vapeur est incommode ; elle étourdit. Il bout régulièrement entre 132 et 133 degrés. Sa densité est de 1,115 à la température

de 16 degrés. L'eau le dissout en très-faible proportion et en acquiert néanmoins l'odeur.

L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Le chlore l'attaque très-lentement à la lumière diffuse, en produisant de beaux cristaux de chlorure de cyanogène solide; il se forme en même temps une grande quantité d'une huile jaune, pesante, qui se solidifie au contact de l'ammoniaque.

La potasse l'attaque à peine à froid. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose à chaud, en donnant naissance à de l'ammoniaque et à du bisulfure de méthyle; on retrouve, dans le résidu, du cyanure de potassium et du carbonate de potasse.

L'ammoniaque liquide l'altère assez promptement en donnant naissance à une matière brune analogue à l'ulmine, et à une substance blanche cristallisée; cette dernière ne se forme qu'en petite proportion. Chauffé avec une dissolution alcoolique de sulfure de potassium, le sulfocyanure de méthyle se décompose; il se produit du bisulfure de méthyle et du sulfocyanure de potassium, facile à reconnaître au moyen des persels de fer.

L'acide nitrique de concentration moyenne le dissout à chaud, il se sépare tout entier par le refroidissement.

L'analyse de ce composé présente des difficultés; si l'on n'emploie pas de litharge, on obtient un excès de carbone qui peut s'élever jusqu'à 8 ou 9 pour 100: une colonne de litharge de 7 à 8 centimètres est entièrement insuffisante; le carbone diminue, mais on en obtient encore un excès très-notable. Pour obtenir des résultats exacts, il faut employer une colonne de cuivre de 18 à 20 centimètres et une colonne de litharge de 20 à 25 centimètres au moins. En conduisant alors avec lenteur la combustion, qui marche du reste fort bien, on obtient des nombres qui se confondent avec ceux que la théorie indique.

L'analyse de ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},649$ d'un premier échantillon m'ont donné 0,247 d'eau et 0,788 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},719$ du même produit m'ont donné 0,269 d'eau et 0,874 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},428$ du même produit m'ont donné $67^{cc},5$ d'azote à la température de 10 degrés et sous la pression de $0^{m},765$, le gaz étant saturé d'humidité.

IV. $0^{gr},645$ d'un second échantillon m'ont donné 0,244 d'eau et 0,778 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},481$ du même produit m'ont donné 79 centimètres cubes d'azote à la température de 16 degrés et sous la pression de $0^{m},764$, le gaz étant saturé d'humidité.

VI. $0^{gr},614$ du même produit m'ont donné 1,957 de sulfate de baryte ; soit 0,270 de soufre.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Théorie.		
Carbone...	33,17	33,20	"	32,98	"	"	C^{4}..	300,0	32,87
Hydrogène.	4,22	4,14	"	4,21	"	"	H^{6}..	37,5	4,11
Azote......	"	"	19,04	"	19,24	"	Az^{2}..	177,0	19,18
Soufre.....	"	"	"	"	"	43,97	S^{2}...	400,0	43,84
								914,5	100,00

J'ai contrôlé la formule de ce composé par la détermination de la densité de sa vapeur. L'expérience m'a fourni les résultats suivants :

Température de l'air...............	14°
Température de la vapeur..........	214°
Excès de poids du ballon...........	$0^{gr},130$
Capacité du ballon..................	201^{cc}
Baromètre........................	$0^{m},755$
Air restant........................	0

On déduit de là, pour le poids du litre, le nombre.......	3,340
Et, par suite, pour la densité cherchée.................	2,570
Une seconde détermination m'a donné..................	2,549
En supposant que la molécule de ce composé fournisse 4 volumes de vapeur, le calcul donnerait..................	2,537

nombre qui se confond sensiblement avec ceux que donne l'expérience directe.

Bisulfure d'éthyle.

M. Pyrame Morin a déjà fait voir que l'éthyle $C^{8}H^{10}$ s'unit à 2 molécules de soufre et forme un bisulfure $C^{8}H^{10}S^{2}$.

J'ai fait deux analyses de ce composé qui m'ont conduit à des résultats identiques à ceux que ce chimiste avait antérieurement obtenus. J'ai pris, en outre, la densité de sa vapeur, ce qui m'a donné :

Température de l'air	18°
Température de la vapeur............	212°
Excès du poids du ballon............	0gr,435
Capacité du ballon..................	224cc
Baromètre...........................	0m,762
Air restant.........................	0

On déduit de là, pour le poids du litre, le nombre....	5,550
Et, par suite, pour la densité cherchée.............	4,270
Le calcul donnerait	4,240

en supposant que la molécule de ce composé fournisse 2 volumes de vapeur.

En distillant un mélange de sulfovinate de chaux et de persulfure de potassium, on obtient beaucoup de bisulfure d'éthyle ; mais il passe, à la fin de la rectification du produit brut, un liquide jaunâtre très-peu volatil et qui donne, à l'analyse, des nombres qui tendent à le faire considérer comme un trisulfure d'éthyle.

Le chlore attaque vivement les deux composés précédents, surtout sous l'influence de la radiation solaire.

L'acide nitrique de concentration moyenne les attaque également avec énergie ; une portion du soufre passe à l'état d'acide sulfurique, il se produit, en outre, un acide copulé susceptible de former, avec la potasse, la baryte et l'oxyde de plomb, des sels solubles et cristallisables.

Sulfocyanure d'éthyle.

En distillant un mélange de parties égales de sulfovinate de chaux et de sulfocyanure de potassium, tous deux en dissolution concentrée, on obtient un liquide jaunâtre qui, purifié par des lavages à l'eau, une digestion sur du chlorure de calcium et une rectification ménagée, se présente *sous la forme* d'un liquide incolore et très-limpide, doué

d'une odeur analogue à celle du sulfocyanure de méthyle. Sa densité est de 1,020 à 16 degrés. Il bout à 146 degrés. Il est insoluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Le sulfocyanure d'éthyle se comporte avec les réactifs de la même manière que le sulfocyanure de méthyle.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},598$ de matière m'ont donné 0,316 d'eau et 0,912 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},738$ du même produit m'ont donné 0,385 d'eau et 1,122 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},453$ du même produit m'ont donné 62 centimètres cubes d'azote, à la température de 14 degrés et sous la pression de $0^{m},7615$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone......	41,58	41,45	"	C^{12}...	450,0	41,38
Hydrogène....	5,86	5,79	"	H^{10}...	62,5	5,74
Azote........	"	"	16,17	Az^{2}..	177,0	16,09
Soufre.......	"	"	"	S^{2}....	400,0	36,79
					1089,5	100,00

La densité de vapeur de ce composé, déterminée par expérience, m'a conduit aux résultats suivants :

Température de l'air..............	15°
Température de la vapeur..........	225°
Excès du poids du ballon..........	$0^{gr},178$
Capacité du ballon................	186^{cc}
Baromètre.........................	$0^{m},765$
Air restant.......................	0

On déduit de là, pour le poids du litre, le nombre......	3,919
Et, par suite, la densité cherchée....................	3,018
Le calcul conduirait au nombre........................	3,032

en supposant que la molécule représentât 4 volumes de vapeur.

Le chlore et le brome réagissent avec énergie sur les combinaisons sulfurées du méthyle et de l'éthyle. Avec le

brome, on obtient des combinaisons parfaitement bien cristallisées, sur lesquelles je reviendrai dans un travail d'ensemble dont je m'occupe, relativement à l'action du chlore et du brome sur les éthers sulfurés des séries méthylique et éthylique.

L'existence des bisulfure et trisulfure de méthyle et d'éthyle est peu favorable à la théorie du méthylène et du gaz oléfiant : il n'est guère facile, en effet, de représenter la composition rationnelle de ces corps dans cette hypothèse; on s'en rend mieux compte dans la théorie du méthyle et de l'éthyle, qui consiste à admettre dans les combinaisons éthérées l'existence de radicaux analogues aux métaux alcalins. Les combinaisons nouvelles que je viens de décrire viennent alors prendre place à côté des sulfures sulfurés de potassium, de sodium et du bisulfure d'hydrogène. Quoi qu'il en soit, je me contenterai de donner les faits qui précèdent, sans chercher à défendre une théorie plutôt qu'une autre. Ce qu'il y a de mieux à faire, lorsque plusieurs théories à peu près également probables sont proposées pour rendre compte de la constitution d'une classe de corps, c'est de signaler les analogies, de combler les lacunes qui existent dans la série de composés que l'analogie a conduit à établir, et surtout d'apporter à la science des faits bien constatés dont elle pourra tirer plus tard un bon parti, mais qu'il serait prématuré de faire servir aujourd'hui comme argument en faveur de la constitution moléculaire des corps.

RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS AZOTÉES;

PAR M. AUG. LAURENT.

Lorsqu'on jette un coup d'œil sur les combinaisons organiques, il semble que les atomes du carbone, de l'oxy-*gène*, de l'hydrogène et de l'azote puissent se combiner en

toutes proportions. Néanmoins la plupart des chimistes admettent que le nombre des atomes d'hydrogène doit être pair, ainsi que celui des atomes d'azote; ou, en d'autres termes, qu'on peut avoir des nombres quelconques, si l'on emploie, pour ces deux éléments, des équivalents ou doubles atomes.

Mais M. Gerhardt a cherché à démontrer que, dans une notation régulière, le nombre des atomes de chaque élément devait être pair, et que, de plus, dans les combinaisons qui ne renferment pas d'azote, le nombre des atomes de l'hydrogène devait être divisible par 4.

En cherchant à me rendre compte de l'introduction de l'azote dans les matières organiques, j'ai été conduit à compléter la règle de M. Gerhardt, en l'appliquant aux matières azotées par la proposition suivante : *Dans toute substance azotée, représentée par 4 volumes, la somme des atomes de l'hydrogène et de l'azote est toujours un multiple de 4.*

Si cette proposition est juste, les corollaires suivants le sont naturellement aussi :

1°. Si l'hydrogène devient nul, le nombre des atomes de l'azote est un multiple de 4;

2°. Si l'azote devient nul, le nombre des atomes d'hydrogène est un multiple de 4 (Gerhardt);

3°. Si la substance organique renferme du phosphore ou de l'arsenic au lieu d'azote, la même règle s'observe;

4°. Les corps halogènes pouvant se substituer à l'hydrogène, la somme de l'hydrogène, de l'azote et des corps halogènes est encore un multiple de 4 : il en résulte qu'aucune substance organique ne peut se combiner avec 2, 6, 10, etc., volumes de chlore, de brome, etc.;

5°. Les métaux des oxydes R^2O qui correspondent à l'eau H^2O, pouvant remplacer l'hydrogène, on observe la même règle que précédemment dans les combinaisons métalliques correspondant à ces oxydes;

6°. Les métaux des oxydes R^4O^3 (R^2O^3 notation ordinaire) ne remplaçant pas l'hydrogène atome à atome, il en résulte que, dans toutes les combinaisons qui correspondent à ces oxydes, la somme des atomes de l'hydrogène, des métaux, de l'azote, etc., n'est jamais divisible par 4.

A l'aide d'une hypothèse très-simple que j'ai indiquée ailleurs (1), on peut faire rentrer le sixième corollaire dans le cinquième.

Dans une notation qui correspond à 2 volumes, les valeurs précédentes sont nécessairement à diviser par 2. A cause de la simplicité des formules, je donnerai, avec M. Gerhardt, la préférence à cette seconde notation. Nos deux propositions peuvent alors se fondre en une seule et se formuler de la manière suivante :

Dans toute substance organique, la somme des atomes de l'hydrogène, de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, des métaux et des corps halogènes doit être un nombre pair.

Quelques critiques m'ont déjà été adressées sur cette proposition; mais, comme elles ont été faites dans l'intention de me dénigrer, et non d'éclairer la science, je les passerai sous silence.

Ma proposition sur les corps azotés se lie intimement aux équivalents de M. Gerhardt; si ceux-ci sont vrais, elle en devient une conséquence naturelle. Afin d'éclairer le lecteur sur cette question importante, je vais donner une liste de toutes les combinaisons azotées; je la diviserai en plusieurs tableaux : le premier renfermera les combinaisons dont les formules s'accordaient déjà avec les équivalents de M. Gerhardt et ma proposition, avant que nous ne les eussions publiés.

Le second comprendra les corps sur l'analyse desquels on peut compter, mais dont les équivalents sont, selon nous, mal déterminés.

---

(1) *Revue scientifique.*

Je placerai dans le troisième les combinaisons dont les analyses ne s'accordaient pas avec nos idées au moment de leur émission, mais qui ont été refaites en partie par M. Gerhardt et par moi.

Enfin, dans le dernier tableau seront inscrits les corps dont les analyses ne s'accordent pas avec nos idées. On verra que ce dernier ne comprend que des corps mal déterminés ou incristallisables, ou qui n'ont pas de point d'ébullition fixe, ou, enfin, dont les analyses sont très-anciennes et n'offrent aucune garantie d'exactitude.

Voici ce qui me détermine à donner cette division. On peut admettre qu'il y avait, à l'époque où nos propositions ont été publiées, sur mille faits connus, cent qui leur étaient contraires. Supposons que, parmi ces derniers, on en ait pris vingt au hasard, et qu'on ait démontré par de nouvelles expériences que tous ces vingt faits reposaient sur des analyses inexactes; on conviendra qu'il y aurait alors, en faveur de nos idées, infiniment plus de probabilité que si, au moment de l'émission de ces idées, il ne se fût trouvé que cinquante ou même dix faits contraires, et qu'on n'eût fait ensuite aucune expérience pour démontrer que, parmi ceux-ci, un seul au moins, pris au hasard, reposait sur une mauvaise analyse.

Je pourrais terminer cette liste par un tableau de tous les corps hypothétiques qui sont adoptés par l'école dualistique, et l'on verrait alors qu'il y en a tout au plus un sur cent dont la composition serait analogue à celle des corps les mieux connus.

I. — *Tableau des combinaisons azotées qui s'accordaient avec nos propositi[ons] avant leur première publication.*

SUBSTANCES.	FORMULES.	SUBSTANCES.	FORMULES.
Ammoniaque..........	$H^3 N$	Acétate d'ammoniaque..	$C^2 H^7 N O^2$
Ammoniaque trichlorée (chlorure d'azote).....	$Cl^3 N$	Acétate d'amm. trichloré	$C^2 H^4 Cl^3 N O^2$
Ammoniaq. biiodée (iodure d'azote).........	$H I^2 N$	Acide cacodylique......	$C^2 H^7 As O^2$
Acide azotique.........	$H N O^3$	Acide argentofulminiq..	$C^2 H Ag N^2 O^2$
Acide cyanhydrique....	$C H N$	Acide oxamique.	$C^2 H^3 N O^3$
Cyanhydrate d'ammon..	$C H^4 N^2$	Oxamate d'ammoniaque.	$C^2 H^6 N^2 O^3$
Acide cyanique........	$C H N O$	Oxaméthylane.........	$C^3 H^5 N O^3$
Cyanate d'ammoniaque.	$C H^4 N^2 O$	Oxalate acide d'ammon	$C^2 H^5 N O^4$
Chlorhydrate d'urée....	$C H^5 Cl N^2 O$	Oxalométhylate d'amm.	$C^3 H^7 N O^4$
Azotate d'urée.........	$C H^5 N^3 O^4$	Chlorure de cacodyle...	$C^2 H^6 Cl As$
Azotate argentique.....	$C H^4 Ag N^3 O^4$	Éther nitreux..........	$C^2 H^5 N O^2$
Chlorate d'urée sodique.	$C H^6 S Cl N^2 O$	Éther nitrique.........	$C^2 H^5 N O^3$
Acide cyanique sulfuré.	$C H N S$	Sulfovinate d'ammon...	$C^2 H^7 N O^3 S$
Acide cyanique sélénié.	$C H N Se$	Acide phosphovinique..	$C^2 H^7 Ph O^4$
Formiate d'ammoniaque.	$C H^5 N O^2$	Phosphovinate d'amm..	$C^2 H^{10} Ph N O^4$
Oxychlorocarb[te] d'amm.	$C H^4 Cl N O^2$	Acide arséniovinique...	$C^2 H^7 As O^4$
Acide carbamique.. ..	$C H^3 N O^2$	Arséniovinate d'ammon.	$C^2 H^{10} As N O^4$
Carbamate d'ammoniaq.	$C H^6 N^2 O^2$	Acide phosphovineux...	$C^2 H^7 Ph O^3$
Carbonate acide d'amm.	$C H^5 N O^3$	Carbovinate d'ammon..	$C^3 H^9 N O^3$
Acide thiocarbamique..	$C^2 H^4 N^2 S^3$	Xanthate d'ammoniaque.	$C^3 H^9 N O S^2$
Acide d'ammoniaque...	$C^2 H^{10} N^4 S^3$	Sulfaméthane..........	$C^3 H^7 N O^3 S$
Sulfocyanogène bihydrosulfuré.............	$C^2 H^4 N^2 S^4$	Uréthane.............	$C^3 H^7 N O^2$
Azotate de méthyle.....	$C H^3 N O^3$	Oxaméthane..........	$C^4 H^7 N O^3$
Sulfaméthylane........	$C H^5 N O^3 S$	Oxaméthane quintichloré	$C^4 H^2 Cl^5 N O^3$
Uréthylane...........	$C H^5 N O^2$	Acide parabanique.....	$C^4 H^6 N^2 O^4$
Sulfométhylate d'amm.	$C H^7 N O^4 S$	Taurine..............	$C^2 H^7 N O^3 S$
Méthyl. hyposulf. d'am.	$C H^7 N O^3 S$	Métacétonate d'ammon.	$C^3 H^9 N O^2$
Chlorélaïl hyposulfate d'ammoniaque.......	$C H^6 Cl N O^3 S$	Métacétonate bibromé..	$C^3 H^7 Br^2 N O^2$
Chloroform-hyposulfate d'ammoniaque... ...	$C H^4 Cl^2 N O^3 S$	Chlorosuccate d'ammon.	$C^8 H^6 Cl^5 N O^6$
Chlorocarbo-hyposulfate d'ammoniaque.......	$C H^4 Cl^3 N O^3 S$	Chlorure de cyanogène.	$C Cl N$
Arsine...............	$C^2 H^5 As$	Chlorure solide........	$C^3 Cl^3 N^3$
Ammonialdéhyde.......	$C^2 H^7 N O$	Acide cyanhydr. chloré.	$C^3 H Cl^2 N^3$
Acétamide trichlorée...	$C^2 H^2 Cl^3 N O$	Mélamine.............	$C^3 H^6 N^6$
		Amméline.............	$C^3 H^5 N^5 O$
		Amméline nitrique.....	$C^3 H^6 N^6 O^4$
		Poliène..............	$C^3 H^6 N^6$
		Acide cyanurique......	$C^3 H^3 N^3 O^3$
		Acide d'éthyle........	$C^7 H^{13} N^3 O^4$
		Acide de méthyle.......	$C^5 H^9 N^3 O^4$

Suite du tableau n° I.

BSTANCES.	FORMULES.	SUBSTANCES.	FORMULES.
xalurique.......	$C^3 H^4 N^2 O^3$	Paratartrates	$C^6 H^{10} N O^6$
te d'amm......	$C^3 H^{10} N^4 O^4$	Mellate d'ammoniaque.	$C^4 H^4 N^2 O^4$
e d'ammoniaque.	$C^3 H^7 N O^3$	Acide de M. Grégory. . .	$C^4 H^4 N^2 S O^7$
namine	$C^4 H^8 N^2 S$	Murexide.............	$C^4 H^4 N^4 O^3$
ine.............	$C^4 H^8 N^4$	Uramile	$C^4 H^5 N^3 O^3$
ine......... ...	$C^7 H^{15} N^2 O$	Allantoïne	$C^4 H^6 N^4 O^3$
ycérate d'ammon.	$C^3 H^{11} N S O^6$	Acide dialurique......	$C^4 H^4 N^2 O^4$
phosphoglycériq.	$C^3 H^9 Ph O^6$	Dialurate d'ammoniaque	$C^4 H^7 N^3 O^4$
oglycérate d'am-		Acide thionurique......	$C^4 H^7 N^3 O^7 S$
aque	$C^3 H^{12} N Ph O^6$	Alloxane..............	$C^4 H^4 N^2 O^5$
actamique......	$C^6 H^{13} N O^5$	Acide alloxanique......	$C^4 H^4 N^2 O^5$
e M. P. Thenard.	$C^3 H^9 Ph$	Alloxanate d'amm......	$C^4 H^7 N^3 O^5$
nide............	$C^4 H^9 N O$	Alloxanate neutre......	$C^4 H^{10} N^4 O^5$
mide...........	$C^4 H^8 N^2 O^2$	Acide parabanique	$C^4 H^6 N^3 O^5$
mide	$C^4 H^5 N O^2$	Valérate d'ammoniaque.	$C^5 H^{11} N O^2$
e d'ammoniaque.	$C^4 H^{11} N O^2$	Valér. d'amm. trichloré.	$C^5 H^8 Cl^3 N O^2$
e bichloré......	$C^4 H^9 Cl^2 N O^2$	Valér. d'amm quadrichl.	$C^5 H^7 Cl^4 N O^2$
riconate d'amm.	$C^4 H^9 Br^2 N O^3$	Hydrocyanate d'amyle..	$C^6 H^{11} N$
riconate quadri-		Nitrite d'amyle........	$C^5 H^{11} N O^2$
é	$C^4 H^7 Cl^4 N O^3$	Sulfamilate d'ammon...	$C^5 H^{15} N O^4 S$
ate d'amm.......	$C^4 H^7 N O^3$	Sulfocarbamilate d'amm.	$C^6 H^{15} N O S^2$
ate d'amm.......	$C^4 H^{10} N^2 O^3$	Oxalamilate d'ammon...	$C^7 H^{15} N O^4$
ate d'ammoniaq..	$C^4 H^{12} N^2 O^4$	Oxamilane.............	$C^6 H^{13} N O^3$
ate d'amm. acide.	$C^4 H^9 N O^4$	Valérimide............	$C^5 H^9 N$
ccinate d'ammon.	$C^4 H^{15} N^3 O^7 S$	Phosphite acide d'amyle.	$C^5 H^{13} Ph O^3$
gine............	$C^4 H^8 N^2 O^3$	Phosphite amyloammon.	$C^5 H^{16} Ph N O^3$
spartique.......	$C^4 H^7 N O^4$	Pyrotartrate d'ammon. .	$C^5 H^{10} N^2 O^4$
ate d'amm.......	$C^4 H^{10} N^2 O^4$	Nitrate de furfurine....	$C^{15} H^{13} N^3 O^6$
d'ammoniaque..	$C^4 H^9 N O^5$	Pyroméconate d'ammon.	$C^5 H^7 N O^3$
ac. d'ammon....	$C^4 H^{12} N^2 O^5$	Croconate d'ammoniaq.	$C^5 H^8 N^2 O^5$
amide..........	$C^4 H^6 N^2 O^2$	Oxyde xanthique.......	$C^5 H^4 N^4 O^2$?
ate d'ammoniaq..	$C^4 H^{10} N^2 O^4$	Acide urique..........	$C^5 H^4 N^4 O^3$
ate d'amm. acide.	$C^4 H^7 N O^4$	Urate d'ammoniaque...	$C^5 H^{10} N^6 O^3$
e...............	$C^4 H^7 N O^4$	Urate d'ammon. acide..	$C^5 H^7 N^5 O^3$
te d'ammoniaque.	$C^4 H^{12} N^2 O^6$	Citraconate d'ammon..	$C^5 H^{12} N^2 O^4$
te d'amm. acide..	$C^4 H^9 N O^6$	Citraconate d'amm. acide	$C^5 H^9 N O^4$
te arsénicopotass.	$C^4 H^4 K As O^8$	Pyromucamide biamm..	$C^5 H^6 N^2 O$
te arséniosopotas.	$C^4 H^4 K As O^7$	Pyromucamide.........	$C^5 H^5 N O^2$
méthylate d'amm.	$C^5 H^{11} N O^6$	Pyromucate d'ammon...	$C^5 H^{10} N^2 O^3$
vinate d'ammon.	$C^6 H^{13} N O^6$	Pyromuc. d'amm. acide.	$C^5 H^7 N O^3$

Suite du tableau n° I.

SUBSTANCES.	FORMULES.	SUBSTANCES.	FORMULES.
Aniline.	$C^6 H^7 N$	Sel d'ammoniaque.	$C^6 H^6 I^2 N^2 O^3$
Aniline chlorée.	$C^6 H^6 Cl N$	Chloranilamide	$C^6 H^4 Cl^2 N^2 O^2$
Aniline bromée.	$C^6 H^6 B N$	Acide oxypicrique.	$C^6 H^3 N^3 O^8$
Aniline nitrée.	$C^6 H^6 N^2 O^2$	Sel d'ammoniaque.	$C^6 H^9 N^5 O^8$
Aniline bichlorée.	$C^6 H^5 Cl^2 N$	Acide chloranilamique.	$C^6 H^3 Cl^2 N O^4$
Aniline bibromée.	$C^6 H^5 Br^2 N$	Sel d'ammoniaque.	$C^6 H^6 Cl^2 N^2 O^4$
Aniline trichlorée.	$C^6 H^4 Cl^3 N$	Chloranilate d'ammon.	$C^6 H^8 Cl^2 N^2 O^6$
Aniline tribromée.	$C^6 H^4 Br^3 N$	Éther picrique.	$C^8 H^7 N^3 O^7$
Aniline chlorobromée.	$C^6 H^4 Cl^2 Br N$	Caproate d'ammoniaque.	$C^6 H^{15} N O^2$
Semibenzidam.	$C^3 H^4 N^2$	Adipate d'ammoniaque.	$C^6 H^{16} N^2 O^4$
Azotobenzide	$C^6 H^5 N$	Mucamide.	$C^6 H^{12} N^2 O^6$
Urée anilique.	$C^7 H^8 N^2 O$	Mucate d'ammoniaque.	$C^6 H^{16} N^2 O^8$
Chlorocyanilide.	$C^{15} H^{12} Cl N^5$	Mucovinate d'ammon.	$C^8 H^{17} N O^8$
Fluosilicanilide.	$C^{24} H^{33} F^{11} N^4 Si^3 O^8$	Pyrotérébylate d'ammon.	$C^6 H^{13} N O^2$
Sulfocarbanilide.	$C^7 H^8 N^2 S$	Coménate d'ammoniaq.	$C^6 H^9 N O^4$
Formianilide	$C^7 H^7 N O$	Métagallate d'ammon.	$C^6 H^7 N O^2$
Oxanilide	$C^{14} H^{12} N^2 O^2$	Aconitate d'ammoniaq.	$C^6 H^9 N O^6$
Benzanilide.	$C^{11} H^{11} N O$	Citrate d'ammoniaque.	$C^6 H^{14} N^2 O^7$
Chlorhydrate d'aniline.	$C^6 H^8 Cl N$	Benzonitryle	$C^6 H^5 N$
Sulfocyanure d'aniline.	$C^7 H^7 N^2 S$	Cyanure de benzoïle.	$C^8 H^5 N O$
Acide sulfanilique.	$C^6 H^7 N S O^3$	Hydrobenzamide	$C^{21} H^{18} N^2$
Sulfanilate d'aniline.	$C^{12} H^{14} N^2 S O^3$	Amarine.	$C^{21} H^{18} N^2$
Sulfanilate d'ammon.	$C^6 H^{10} N^2 S O^3$	Chlorhydrate d'amarine.	$C^{21} H^{19} Cl N^2$
Sulfobenzate d'ammon.	$C^6 H^9 N S O^3$	Sulfazoture de benzène.	$C^{63} H^{54} N^6 S^6$
Sulfophénate d'ammon.	$C^6 H^9 N S O^4$	Oxycyanure de benzène.	$C^{28} H^{18} N^2 O^2$
Phénate d'ammoniaque.	$C^6 H^9 N O$	Benzamide	$C^7 H^7 N O$
Phénate d'amm. bromé.	$C^6 H^8 N Br O$	Benzoate d'ammoniaque.	$C^7 H^9 N O^2$
Phénate d'amm. bichloré.	$C^6 H^7 Cl^2 N O$	Acide nitrobenzoïque.	$C^7 H^5 N O^4$
Phénate d'amm. trichloré	$C^6 H^6 Cl^3 N O$	Sel d'ammoniaque.	$C^7 H^8 N^2 O^4$
Phénate d'amm. tribrom.	$C^6 H^6 B^3 N O$	Acide anthranilique.	$C^7 H^7 N O^2$
Phén. d'amm. quintichl.	$C^6 H^4 Cl^5 N O$	Sel d'ammoniaque.	$C^7 H^{10} N^2 O^2$
Acide phénique binitré.	$C^6 H^4 N^2 O^5$	Acide benzamique.	$C^7 H^7 N O^3$
Sel d'ammoniaque	$C^6 H^7 N^3 O^5$	Sulfobenzoate d'ammon.	$C^7 H^{12} N^2 S O^5$
Acide phénique trinitré.	$C^6 H^3 N^3 O^7$	Formiobenzoïlate d'amm	$C^8 H^{11} N O^3$
Sel d'ammoniaque.	$C^6 H^6 N^4 O^7$	Azobenzoïlide.	$C^{14} H^{11} N$
Ac. phéniq. nitrobromé.	$C^6 H^3 Br N^2 O^5$	Azotide benzoïlique.	$C^{14} H^{10} N^2$
Sel d'ammoniaque.	$C^6 H^6 Br N^3 O^5$	Imabenzile.	$C^{14} H^{11} N O$
Ac. phéniq. nitrochloré.	$C^6 H^3 Cl^2 N O^3$	Benzilime	$C^{14} H^{11} N O$
Sel d'ammoniaque	$C^6 H^6 Cl^2 N^2 O^3$	Benzilam.	$C^{14} H^9 N$
Ac. phéniq. nitriiodé.	$C^6 H^3 I^2 N O^3$	Benzilate d'ammoniaque	$C^{14} H^{15} N O^3$

Suite du tableau n° I.

TANCES.	FORMULES.	SUBSTANCES.	FORMULES.
rostilbique....	$C^{14}H^{11}NO^{7}$	Anisate nitré..........	$C^{8}H^{10}N^{2}O^{5}$
zoate d'amm..	$C^{14}H^{14}BrNO^{5}$	Nitrostyrol	$C^{8}H^{7}NO^{2}$
....	$C^{16}H^{11}N$	Ac. nitrophtal. anhydre.	$C^{8}H^{3}NO^{5}$
le nitré.......	$C^{26}H^{14}N^{4}SO^{8}$	Phtalimide	$C^{8}H^{5}NO^{2}$
ne.	$C^{28}H^{27}NO^{11}$	Acide phtalamique.....	$C^{8}H^{7}NO^{3}$
te d'ammon...	$C^{20}H^{20}NO^{12}$	Sel d'ammoniaque......	$C^{8}H^{10}N^{2}O^{3}$
oène.........	$C^{7}H^{7}NO^{2}$	Phtalate d'ammoniaque.	$C^{8}H^{12}N^{2}O^{4}$
nzoène........	$C^{7}H^{6}N^{2}O^{4}$	Acide nitrophtalique...	$C^{8}H^{5}NO^{6}$
....	$C^{7}H^{9}N$	Sel d'ammoniaque......	$C^{8}H^{11}N^{3}O^{6}$
trichlorée....	$C^{7}H^{6}Cl^{3}N$	Sel chloré..............	$C^{8}H^{9}Cl^{3}N^{2}O^{4}$
tribromée....	$C^{7}H^{6}Br^{3}N$	Conine.................	$C^{8}H^{15}N$
idine.........	$C^{7}H^{8}N^{2}O^{2}$	Alcyane bichlorée......	$C^{8}H^{14}Cl^{2}N^{2}O^{4}$
ide...........	$C^{7}H^{7}NO^{2}$	Indigo.................	$C^{8}H^{5}NO$
ide nitrée.....	$C^{7}H^{6}N^{2}O^{4}$	Isatine................	$C^{8}H^{5}NO^{2}$
itré...........	$C^{7}H^{7}NO^{2}$	Isatine ammoniacale. .	$C^{8}H^{8}N^{2}O^{2}$
initré.........	$C^{7}H^{6}N^{2}O^{4}$	Isatine chlorée.........	$C^{8}H^{4}ClNO^{2}$
cuivirque.....	$C^{7}H^{6}CuNO$	Isatine bromée.........	$C^{8}H^{4}BrNO^{2}$
d'ammoniaque	$C^{7}H^{9}NO^{2}$	Isatine bichlorée.......	$C^{8}H^{3}Cl^{2}NO^{2}$
trosalycileux...	$C^{7}H^{5}NO^{4}$	Isatine bibromée.......	$C^{8}H^{3}Br^{2}NO^{2}$
moniaque......	$C^{7}H^{8}N^{2}O^{4}$	Imésatine	$C^{8}H^{6}N^{2}O$
e d'ammoniaq..	$C^{7}H^{9}NO^{3}$	Imésatine chlorée......	$C^{8}H^{5}ClN^{2}O$
trosalycilique..	$C^{7}H^{5}NO^{5}$	Isamide................	$C^{16}H^{14}N^{4}O^{3}$
moniaque......	$C^{6}H^{8}N^{2}O^{5}$	Isamide chlorée........	$C^{16}H^{12}Cl^{2}N^{4}O^{3}$
lycilate d'amm.	$C^{7}H^{8}ClNO^{3}$	Isamide bichlorée......	$C^{16}H^{10}Cl^{4}N^{4}O^{3}$
lycilate d'amm.	$C^{7}H^{8}BrNO^{3}$	Imasatine	$C^{16}H^{11}N^{3}O^{3}$
salycilate d'am.	$C^{7}H^{7}Cl^{2}NO^{3}$	Imasatine chlorée......	$C^{16}H^{9}Cl^{2}N^{3}O^{3}$
salycilate d'am.	$C^{7}H^{7}Br^{2}NO^{3}$	Imasatine bichlorée....	$C^{16}H^{7}Cl^{4}N^{3}O^{3}$
mide..........	$C^{21}H^{18}N^{2}O^{3}$	Imasatine bromée......	$C^{16}H^{9}Br^{2}N^{3}O^{3}$
mide chlorée...	$C^{21}H^{15}Cl^{3}N^{2}O^{3}$	Imasatine bibromée ...	$C^{16}H^{7}Br^{4}N^{3}O^{3}$
mide bromée...	$C^{21}H^{15}Br^{3}N^{2}O^{3}$	Isatimide..............	$C^{24}H^{17}N^{3}O^{4}$
zoénate d'amm.	$C^{7}H^{11}NSO^{5}$	Isatiline...............	$C^{24}H^{18}N^{4}O^{5}$
d'ammoniaque.	$C^{7}H^{17}NO^{2}$	Acide isatinique	$C^{8}H^{7}NO^{3}$
d'ammoniaque.	$C^{7}H^{13}NO^{2}$	Acide isatinique chloré.	$C^{8}H^{6}ClNO^{3}$
d'ammoniaque.	$C^{7}H^{16}N^{2}O^{4}$	Acide isatinique bromé.	$C^{8}H^{6}BrNO^{3}$
e d'ammoniaq..	$C^{8}H^{19}NO^{2}$	Acide isatiniq. bichloré.	$C^{8}H^{5}Cl^{2}NO^{3}$
d'ammoniaque.	$C^{8}H^{20}N^{2}O^{4}$	Acide isatiniq. bibromé.	$C^{8}H^{5}Br^{2}NO^{3}$
ramide	$C^{24}H^{24}N^{2}O^{9}$	Isatinate d'ammoniaque.	$C^{8}H^{10}N^{2}O^{3}$
d'ammoniaque..	$C^{8}H^{11}NO^{3}$	Isatinate chloré........	$C^{8}H^{9}ClN^{2}O^{3}$
chloré.........	$C^{8}H^{10}ClNO^{3}$	Isatinate bromé........	$C^{8}H^{9}BrN^{2}O^{3}$
bromé.........	$C^{8}H^{10}BrNO^{3}$	Isatinate bichloré......	$C^{8}H^{8}Cl^{2}N^{2}O^{3}$

I. — *Tableau des combinaisons azotées qui s'accordaient avec nos propositi*
avant leur première publication.

SUBSTANCES.	FORMULES.	SUBSTANCES.	FORMULES.
Ammoniaque..........	$H^3 N$	Acétate d'ammoniaque..	$C^2 H^7 N O^2$
Ammoniaque trichlorée (chlorure d'azote).....	$Cl^3 N$	Acétate d'amm. trichloré	$C^2 H^4 Cl^3 N O^2$
Ammoniaq. biiodée (iodure d'azote).........	$H I^2 N$	Acide cacodylique......	$C^2 H^7 As O^2$
Acide azotique.........	$H N O^3$	Acide argentofulminiq..	$C^2 H Ag N^2 O^2$
Acide cyanhydrique....	$C H N$	Acide oxamique.	$C^2 H^3 N O^3$
Cyanhydrate d'ammon..	$C H^4 N^2$	Oxamate d'ammoniaque.	$C^2 H^6 N^2 O^3$
Acide cyanique........	$C H N O$	Oxaméthylane..........	$C^3 H^5 N O^3$
Cyanate d'ammoniaque.	$C H^4 N^2 O$	Oxalate acide d'ammon	$C^2 H^5 N O^4$
Chlorhydrate d'urée....	$C H^5 Cl N^2 O$	Oxalométhylate d'amm.	$C^3 H^7 N O^4$
Azotate d'urée.........	$C H^5 N^3 O^4$	Chlorure de cacodyle...	$C^2 H^6 Cl As$
Azotate argentique.....	$C H^4 Ag N^3 O^4$	Éther nitreux..........	$C^2 H^5 N O^2$
Chlorate d'urée sodique.	$C H^6 S Cl N^2 O$	Éther nitrique.........	$C^2 H^5 N O^3$
Acide cyanique sulfuré.	$C H N S$	Sulfovinate d'ammon...	$C^2 H^7 N O^3 S$
Acide cyanique sélénié.	$C H N Se$	Acide phosphovinique..	$C^2 H^7 Ph O^4$
Formiate d'ammoniaque.	$C H^5 N O^2$	Phosphovinate d'amm..	$C^2 H^{10} Ph N O^4$
Oxychlorocarbte d'amm.	$C H^4 Cl N O^2$	Acide arséniovinique...	$C^2 H^7 As O^4$
Acide carbamique.. ..	$C H^3 N O^2$	Arséniovinate d'ammon.	$C^2 H^{10} As N O^4$
Carbamate d'ammoniaq.	$C H^6 N^2 O^2$	Acide phosphovineux...	$C^2 H^7 Ph O^3$
Carbonate acide d'amm.	$C H^5 N O^3$	Carbovinate d'ammon..	$C^3 H^9 N O^3$
Acide thiocarbamique..	$C^2 H^4 N^2 S^3$	Xanthate d'ammoniaque.	$C^3 H^9 N O S^2$
Acide d'ammoniaque...	$C^2 H^{10} N^4 S^3$	Sulfaméthane...........	$C^2 H^7 N O^3 S$
Sulfocyanogène bihydrosulfuré..............	$C^2 H^4 N^2 S^4$	Uréthane..............	$C^3 H^7 N O^2$
Azotate de méthyle.....	$C H^3 N O^3$	Oxaméthane...........	$C^4 H^7 N O^3$
Sulfaméthylane........	$C H^5 N O^2 S$	Oxaméthane quintichloré	$C^4 H^2 Cl^5 N O^3$
Uréthylane............	$C H^5 N O^2$	Acide parabanique.....	$C^4 H^6 N^2 O^5$
Sulfométhylate d'amm.	$C H^7 N O^4 S$	Taurine...............	$C^2 H^7 N O^3 S$
Méthyl. hyposulf. d'am.	$C H^7 N O^3 S$	Métacétonate d'ammon.	$C^3 H^9 N O^2$
Chlorélaïl hyposulfate d'ammoniaque.......	$C H^6 Cl N O^3 S$	Métacétonate bibromé..	$C^3 H^7 Br^2 N O^2$
Chloroform-hyposulfate d'ammoniaque... ...	$C H^4 Cl^3 N O^3 S$	Chlorosuccate d'ammon.	$C^8 H^6 Cl^2 N O^4$
Chlorocarbo-hyposulfate d'ammoniaque.......	$C H^4 Cl^3 N O^3 S$	Chlorure de cyanogène.	$C Cl N$
Arsine................	$C^2 H^5 As$	Chlorure solide........	$C^3 Cl^3 N^3$
Ammonialdéhyde.......	$C^2 H^7 N O$	Acide cyanhydr. chloré.	$C^3 H Cl^2 N^3$
Acétamide trichlorée...	$C^2 H^2 Cl^3 N O$	Mélamine.............	$C^3 H^6 N^6$
		Amméline.............	$C^3 H^5 N^5 O$
		Amméline nitrique.....	$C^3 H^6 N^6 O^4$
		Poliène................	$C^3 H^6 N^6$
		Acide cyanurique......	$C^3 H^3 N^3 O^3$
		Acide d'éthyle.........	$C^7 H^{13} N^3 O^4$
		Acide de méthyle.......	$C^5 H^9 N^3 O^4$

Suite du tableau n° I.

SUBSTANCES.	FORMULES.	SUBSTANCES.	FORMULES.
lfocétate d'ammoniaq.	$C^{16}H^{37}NSO^{3}$	Chlorure de cyan. amm.	$CH^{6}ClN^{3}$
lfocarbocétate d'amm.	$C^{17}H^{37}NS^{2}O$	Bromure de cyan. amm.	$CH^{6}BrN^{3}$
rgaramide...........	$C^{17}H^{35}NO$	Bromure de cyan. sexam.	$CH^{15}ClN^{7}$
rgarate d'ammoniaq.	$C^{17}H^{37}NO^{2}$	Iodure de cyan. amm...	$CH^{6}IN^{3}$
ropine...............	$C^{17}H^{23}NO^{3}$	Iodure de cyan. triamm.	$CH^{9}IN^{4}$
perin...............	$C^{17}H^{19}NO^{3}$	Acide cyanilique.......	$C^{3}H^{3}N^{3}O^{3}$
amirtate d'ammon...	$C^{16}H^{39}NO^{3}$	Acide ferrocyanhydrique	$C^{6}H^{4}F^{2}N^{6}$
rysène nitré.........	$C^{15}H^{9}N^{3}O^{6}$	Azoxybenzide..........	$C^{12}H^{10}N^{2}O$
éarate d'ammoniaque.	$C^{19}H^{41}NO^{2}$	Acide cyanochlorhydriq.	$C H^{3}ClNO$
ucine................	$C^{23}H^{26}N^{2}O^{4}$		

Pour rendre plus complet le tableau précédent, il faudrait y ajouter un nombre de combinaisons beaucoup plus grand encore; je veux parler des sels des alcalis organiques. On en calculera le nombre, tant de ceux qui sont connus que de ceux qu'il serait très-facile de découvrir aujourd'hui même, en admettant qu'il existe trente alcalis et cent acides dont les formules s'accordent avec nos idées; le produit de ces deux nombres donne trois mille combinaisons à réunir aux précédentes.

Je vais donner le tableau des combinaisons sur l'analyse desquelles on peut compter, mais dont les équivalents (en prenant ce mot dans son acception ordinaire) paraissent être de moitié trop élevés, si on les compare à ceux du tableau précédent. En effet, dans celui-ci j'ai représenté l'acide azotique par HNO^{3}, et dans le suivant on verra que la formule de l'acide sulfurique est

$$SH^{2}O^{4}.$$

Dans la notation ordinaire, le sulfate et le nitrate d'ammoniaque sont représentés par

$$N^{4}H^{2}O^{6} \quad \text{et} \quad N^{2}H^{2}O^{4}S.$$

Si nous adoptions cette notation, la somme des atomes

de l'azote et de l'hydrogène serait divisible par 4 dans le nitrate, mais elle ne le serait pas dans le sulfate. Si ma proposition est juste, il faut ou doubler la formule du sulfate ou diviser celle du nitrate de manière à avoir une somme paire dans la notation de M. Gerhardt, ou une somme divisible par 4 dans l'autre notation. Il s'agit, en définitive, de prouver que l'acide nitrique est monobasique, tandis que l'acide sulfurique est bibasique; c'est ce que j'essayerai de faire plus loin.

II. — *Tableau des combinaisons dont les analyses sont exactes, mais d[...] les équivalents paraissent offrir des anomalies.*

SUBSTANCES.	FORMULES.	SUBSTANCES.	FORMULES.
Eau....................	$H^2 O$	Oxyde de méthyle......	$C^2 H^6 O$
Hydrates..............	HMO	Éther..................	$C^4 H^{10} O$
Oxydes................	$M^2 O$	Cacodyle..............	$C^4 H^{12} As^2$
Acide sulfhydrique.....	$H^2 S$	Oxyde de cacodyle......	$C^4 H^{12} As^2 O$
Sulfures acides........	HMS	Sulfure d'éthyle........	$C^4 H^{10} S$
Sulfures neutres........	$M^2 S$	Lactamide..............	$C^6 H^{14} N^2 O^2$
Sulfure acide d'amm....	$H^5 NS$	Acide lactamique.......	$C^6 H^{13} N O^5$
Sulfure neutre d'amm..	$H^8 N^2 S$	Lactate d'ammoniaque..	$C^6 H^{16} N^2 O^6$
Acide sulfureux........	SO^2	Succinate d'ammoniaque	$C^4 H^{12} N^2 O^4$
Sulfite d'ammoniaque...	$H^8 N^2 SO^3$	Alloxanate.............	$C^4 H^{10} N^4 O^8$
Sulfite d'amm. neutre...	$H^5 NSO^3$	Alloxantine............	$C^8 H^{10} N^4 O^{10}$
Acide sulfurique.......	$H^2 SO^4$	Subérate d'ammoniaque	$C^8 H^{20} N^2 O^4$
Sulfate d'ammoniaque..	$H^8 N^2 SO^4$	Phtalate d'ammoniaque.	$C^8 H^{12} N^2 O^4$
Sulfate d'amm. acide....	$H^5 NSO^4$	Théine.................	$C^8 H^{10} N^4 O^2$
Cyanogène............	$C^2 N^2$	Indigo blanc..........	$C^8 H^6 NO$
Carbonate d'ammoniaq.	$C H^8 N^2 O^3$	Isathyde..............	$C^{16} H^{12} N^2 O^4$
Carbonate d'amm. acide.	$C H^5 N O^3$	Camphorate d'amm.....	$C^{10} H^{22} N^2 O^4$
Sulfocarbonate d'amm..	$C H^8 N^2 S^3$	Œnanthate d'amm.....	$C^{14} H^{34} N^2 O^6$
Oxalate d'ammoniaque..	$C^2 H^8 N^2 O^4$	Benzile...............	$C^{14} H^{10} O^2$
Oxamide..............	$C^2 H^4 N^2 O^2$	Benzidine.............	$C^{12} H^{12} N^2$
Cyanogène hydrosulfuré.	$C^2 H^4 N^2 S^2$		

Tableau des combinaisons dont les analyses ont été refaites, ou sur *elles on possède des renseignements qui permettent d'en corriger les* *ules.* (Anciennes formules, avec la notation ordinaire. La somme de te et de l'hydrogène devrait être divisible par 4, l'oxygène et le car- en nombre pair.)

SUBSTANCES.	FORMULES.	SUBSTANCES.	FORMULES.
mellonhydrique..	$C^{6} N^{8} H^{2}$	Opiammon............	$C^{20}H^{17} N O^{6}$
yanogène........	$C^{2} N^{2} S^{2}$	Sylvate d'ammoniaque..	$C^{40}H^{68} N^{2} O^{4}$
n..............	$C^{6} H^{9} N^{11}$	Furfuramide..........	$C^{15}H^{12} N^{2} O^{3}$
ocyanamide.......	$C^{6} H^{8} Cl N^{10}$	Urates................	$C^{5} H^{4} M N^{4} O^{4}$
élide............	$C^{6} H^{9} N^{9} O^{5}$	Chélidonine..........	$C^{40}H^{40} N^{6} O^{6}$
élidate d'argent...	$C^{6} H^{7} Ag^{2} N^{9} O^{5}$	Essence d'estragon.....	$C^{32}H^{40} O^{3}$
de gélatine.......	$C^{8} H^{18} N^{4} O^{7}$	Éthyle de Lœwig.......	$C^{4} H^{10}$
nitrosaccharique.	$C^{8} H^{22} N^{8} O^{19}$	Acide aldéhydique......	$C^{4} H^{8} O^{3}$
ine..............	$C^{10}H^{14} N^{2}$	Anisate d'ammoniaque..	$C^{16}H^{20} M^{2} O^{6}$
e................	$C^{16}H^{30} N^{2}$	Acide nitranisique.....	$N^{16}H^{12} N^{2} O^{10}$
léine............	$C^{19}H^{16} N^{2}$	Acide allanturique.....	$C^{10}H^{14} N^{8} O^{9}$
ne...............	$C^{20}H^{24} N^{2} O^{2}$	Murexane...	
onine............	$C^{20}H^{24} N^{2} O$	Acide butyronitrique...	$C^{7} H^{16} N^{2} O^{7}$
tine.............	$C^{46}H^{60} N^{2} O^{14}$	Lécanorine...........	$C^{18}H^{18} O^{9}$
ovatine..........	$C^{46}H^{54} N^{4} O^{8}$	Lécanorate méth.......	$C^{20}H^{22} O^{9}$
ovatine (arécine)..	$C^{20}H^{24} N^{2} O^{8}$	Orcine................	$C^{16}H^{22} O$
nine.............	$C^{25}H^{26} N^{2} O^{6}$	Orcéine...............	$C^{16}H^{18} N^{2} O^{7}$
nine.............	$C^{26}H^{30} N^{2} O^{5}$	Orcéine α..............	$C^{15}H^{20} N^{2} O^{5}$
nnine............		Orcéine β..............	$C^{18}H^{20} N^{2} O^{6}$
ne...............		Amylate sulfuré........	$C^{10}H^{22} N^{2} S^{2} O^{6}$
ne...............	$C^{46}H^{30} N^{4}$	Harmaline.............	$C^{24}H^{26} N^{4} O$
laline...........	$C^{68}H^{72} N^{4} O^{11}$	Hématoxyline..........	$C^{40}H^{34} O^{15}$
e d'ammoniaque..		Hématéine............	$C^{40}H^{30} O^{16}$
ate d'ammoniaque.		Hématéine ammoniacale	$C^{40}H^{44} N^{4} O^{17}$
ône........... ...	$C^{25}H^{16} O^{8}$	Acide phlorétique......	$C^{90}H^{24} N^{2} O^{15}$
quinône inc......	$C^{25}H^{24} O^{8}$	Phlorizine............	
quinône verte....	$C^{25}H^{20} O^{8}$	Xyloïdine.............	$C^{6} H^{8} N^{2} O^{9}$
oquinhydroquinôn.	$C^{25}H^{20} Cl^{4} O^{8}$	Xyloïdine.............	$C^{15}H^{24} N^{2} O^{16}$
ydroquinône......	$C^{25}H^{22} S^{4} O^{7}$	Acide usnique.........	$C^{38}H^{34} O^{14}$
sulfure..........	$C^{25}H^{24} O^{7} S^{5}$	Euxanthone...........	$C^{13}H^{8} O^{4}$
namide...........	$C^{28}H^{24} N^{4} O^{6}$	Acide euxanthique.....	$C^{40}H^{34} O^{22}$
le...............	$C^{42}H^{38} N^{2} O^{4}$	Acide euxanthique nitré.	$C^{40}H^{30} N^{2} O^{25}$
e......	$C^{16}H^{12} N^{2} O^{2}$	Salicine..............	
ndine............	$C^{32}H^{14} N^{4} O^{5}$	Hippurate ac. ammon. .	$C^{18}H^{21} N^{3} O^{6}$
atanite d'ammon..		Alloxanates...........	$C^{4} H^{10} N^{4} O^{5}$
amide............	$C^{16}H^{12} N^{2} O^{5}$	Phosphure d'azote......	
ate d'ammoniaque.	$C^{20}H^{24} N^{3} O^{10}$	Phosphure hydraté.....	

. Je donnerai dans d'autres *Mémoires les travaux* que M. Gerhardt et moi nous avons entrepris *sujet.*

On remarquera, dans la plupart de ces formules, que non-seuleme ntla somm de l'azote et de l'hydrogène n'est pas divisible par 4, mais encore que l'oxygène ou le carbone offrent des nombres impairs.

Il me reste à donner le tableau des combinaisons qui ne s'accordent pas avec nos idées. Il n'est pas un de ces corps dont les analyses puissent offrir la plus légère garantie. En effet, ou bien la capacité de saturation n'a pas été déterminée, ou le composé ne cristallise pas, ou il n'a pas de point d'ébullition fixe, ou les analyses sont antérieures à la détermination du nouveau poids atomique du carbone; ou bien aucune réaction ne permet de contrôler leurs analyses; ou bien, enfin, s'il y a des réactions, les analyses ne s'accordent pas avec elles. Tels sont les sulfides mélénique, xanthénique, phaïénique, xuthénique, etc., que M. Wolckel a obtenus par la calcination de l'acide persulfocyanhydrique à 140, 145, 150, 160, 170, 180, 200, 225, 290, 300, 320 degrés. Quand on pense qu'aucun de ces corps n'est cristallisable; qu'ils sont insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther; qu'on s'est borné à dissoudre dans la potasse le résidu de la calcination à 140, puis à 145 degrés, etc., à neutraliser la potasse par un acide et à analyser le produit brun, ou gris, ou jaunâtre qui s'est précipité, sans qu'on se soit assuré, par aucun caractère, si tous ces précipités n'étaient pas plutôt des mélanges de soufre et de diverses matières; quand on pense à tout cela, dis-je, on est saisi d'étonnement en voyant MM. Berzelius et Wolckel imaginer une vingtaine de nouveaux radicaux, comme le porran, le phaïan, le xuthan, l'alphan, le phalan, etc., accompagnés des inévitables copules, et le tout afin de nous donner une idée de la constitution de ces corps! Ce sont ces mêmes hypothèses qui reviennent à propos des acides pecteux, pectique, hyperpectique, métapectique, crénique, apocrénique, à propos des radicaux des matières humiques, à propos des combinaisons protéiques, protéiques oxydées, suroxydées, hypochlorées, etc.

En présence de toutes ces hypothèses, je ne puis résister à la tentation d'emprunter à M. Berzelius lui-même le passage qu'il m'adresse au sujet de mon *galimatias* (sic) sur les substitutions : « Cette manière de se tirer d'embarras, » au moyen de théories toutes d'imagination, restera dans » l'histoire de la science comme une des nombreuses er- » reurs auxquelles les idées théoriques ont donné lieu. » (*Annuaire de Berzelius*, page 490; 1846.)

— *Tableau des combinaisons qui ne s'accordent pas avec nos propositions.*

SUBSTANCES.	FORMULES.	SUBSTANCES.	FORMULES.
baïne	$C^{25}H^{36}N^{2}O^{3}$	Chondrine	$C^{16}H^{26}N^{4}O^{7}$
ndomorphine	$C^{27}H^{36}N^{2}O^{14}$	Albumine fibreux	
céine	$C^{23}H^{40}N^{6}O^{6}$	Caséine, gélatine	
atrine	$C^{24}H^{43}N^{2}O^{6}$	Diverses matières anim.	
anine	$C^{64}H^{16}N^{2}O^{35}$	Pectine	$C^{28}H^{42}O^{24}$
adilline	$C^{20}H^{26}N^{2}O^{6}$	Acide pectique	$C^{14}H^{20}O^{18}$
ine	$C^{60}H^{90}N^{4}O^{9}$	Acide pecteux	$C^{28}H^{42}O^{26}$
nispermine	$C^{18}H^{24}N^{2}O^{2}$	Acide hyperpectique	$C^{28}H^{38}O^{27}$
de chrysammique	$C^{15}H^{4}N^{4}O^{15}$	Acide nitrolithofellique	$C^{40}H^{66}N^{2}O^{11}$
de crénique	$C^{7}H^{16}N\,O^{6}$	Acide parellique	$C^{21}H^{14}O^{9}$
ne apocrénique	$C^{7}H^{14}N^{3}O^{2}$	Acide lichenstéar	$C^{28}H^{50}O^{6}$
de phosphomésityliq.	$C^{6}H^{16}Ph^{2}O^{6}$	Sulfide mélénique	$C^{7}H^{8}N^{8}S^{6}$
chulmate d'ammon.	$C^{30}H^{36}N^{2}O^{15}$	Sulfide xanthénique	$C^{2}H^{4}N^{4}S^{2}$
cate d'ammoniaque	$C^{34}H^{36}N^{2}O^{15}$	Sulfide phaïénique	$C^{8}H^{10}N^{12}S^{4}$
téine	$C^{48}H^{74}N^{12}O^{15}$	Sulfide xuthénique	$C^{10}H^{14}N^{12}S^{4}$
lorite de protoxyde	$C^{40}H^{62}Cl^{2}N^{10}O^{15}$	Sulfide dérivé	$C^{8}H^{14}N^{14}S^{2}$
oxyprotéine	$C^{40}H^{64}N^{10}O^{14}$	Sulfide dérivé	$C^{30}H^{66}N^{30}S^{9}$
ioxyprotéine	$C^{40}H^{64}N^{10}O^{14}$		

Considérations sur les combinaisons du second tableau.

Examinons maintenant le point le plus important de la question ; je veux parler de l'eau, des acides sulfureux, sulfurique, carbonique, oxalique, camphorique, etc., que l'on représente par H^2O, SO^2, SO^3, SO^4H^2, CO^2, etc., tandis que l'on formule les acides nitrique et chlorhydrique ainsi : $N^2H^2O^6$, H^2Cl^2.

Je pourrais déjà dire que ma proposition s'applique aux composés réduits au même volume, par exemple à 4 volumes. Alors, la formule du

Cyanogène...........	devient	$C^4 N^4$
Éther................		$C^8 H^{20} O^2$
Cacodyle............		$C^4 H^{24} As^4$
Oxyde de cacodyle.....		$C^4 H^{24} As^4 O^2$

Et comme tous les composés dont on a pu prendre la densité de la vapeur ont donné une somme (azote + hydrogène) divisible par 4, j'en pourrais conclure, ce me semble, que tous les autres corps donneraient également, si l'on pouvait les réduire en vapeur, une somme divisible par 4.

D'autres analogies nous conduiraient à la même conclusion. Jusqu'à présent, les éthers volatils ont donné un volume égal à celui de l'acide qui a servi à les former. Ainsi, les éthers formique, acétique, butyrique, valérianique, chlorhydrique, etc., qui sont représentés par 4 volumes de vapeur, viennent d'acides qui sont également représentés par 4 volumes. Les acides sulfureux, carbonique, l'eau, qui sont représentés par 2 volumes, donnent des éthers également représentés par 2 volumes.

Or l'éther oxalique correspond à 2 volumes; donc l'acide oxalique $C^2 H^2 O^4$ doit correspondre à 2 volumes; et si nous prenons des volumes égaux pour tous les corps (4 volumes), l'acide oxalique devient $C^4 H^4 O^8$; par conséquent, l'on a :

Éther oxalique..................	$C^4 Et^2 O^8$	= 4 vol.
Acide oxalique..................	$C^4 H^4 O^8$	= 4
Oxalate neutre d'ammoniaque.....	$C^4 H^{16} N^4 O^8$	= 4
Oxalate acide d'ammoniaque......	$C^4 H^{10} N^2 O^8$	= 4
Acide oxamique..................	$C^4 H^6 N^2 O^6$	= 4
Oxamate d'ammoniaque............	$C^4 H^{12} N^4 O^6$	= 4
Oxamide.........................	$C^4 H^8 N^4 O^4$	= 4
Oxamide sulfuré.................	$C^4 H^8 N^4 S^4$	= 4
Cyanogène.......................	$C^4 N^4$	= 4

On sait que tous ces corps s'obtiennent les uns par les autres. Un des derniers, celui que je nomme *oxamide sul-*

furé, est la combinaison qui se forme lorsque l'on fait réagir l'hydrogène sulfuré sur le cyanogène ; on la représente par cette formule :

$$C^2N^2 + H^4S^2,$$

qui est évidemment inexacte dans la notation généralement admise. En effet, l'oxalate d'ammoniaque, sous l'influence de divers agents, se transforme en oxamide, puis en cyanogène, en même temps qu'il se dégage de l'eau ; et réciproquement, le cyanogène et l'eau peuvent régénérer l'oxalate d'ammoniaque. Le sulfure d'hydrogène, l'analogue de l'oxyde d'hydrogène, doit donc se comporter comme ce dernier en présence du cyanogène. On a :

$$C^4N^4 + H^8O^4 = C^4H^8N^4O^4, \text{ oxamide;}$$
$$C^4N^4 + H^8S^4 = C^4H^8N^4S^4, \text{ sulfoxamide.}$$

De plus, l'oxamide peut se transformer en acide oxalique, et il en est de même de la sulfoxamide.

Voilà donc les trois quarts des combinaisons inscrites dans le second tableau qui viennent parfaitement confirmer la règle. Je ne me borne pas à la preuve précédente, j'en donnerai tout à l'heure beaucoup d'autres. En attendant, je vais examiner quelques corps en particulier, et je reviens au cyanogène.

Que cherchons-nous à représenter par nos formules ? Évidemment le nombre d'atomes qui entrent dans la molécule d'un corps composé, *relativement* au nombre d'atomes qui entrent dans un autre corps composé, pris comme terme de comparaison. Ainsi, les chimistes ne savent pas si la molécule d'acide chlorhydrique renferme HC, ou H^2Cl^2, ou H^4Cl^4 ; mais ils se croient en droit d'affirmer que si la molécule d'acide nitrique renferme $H^2N^2O^6$, celle de l'acide chlorhydrique doit contenir H^2Cl^2, celle du cyanogène C^2N^2, celle de l'acide cyanhydrique $C^2H^2N^2$, celle du chlore Cl^2, etc. Eh bien, nous soutenons que si les molécules des acides chlorhydrique et cyanhydrique

sont H^2Cl^2 et $C^2H^2N^2$, celles du chlore et du cyanogène doivent être Cl^4 et C^4N^4. Voici nos preuves tirées de l'expérience. Nous disons qu'il n'existe pas une seule combinaison organique sur laquelle on ait pu faire une réaction, en employant Cl^2 ou Cl^6 ou Cl^{10}; en un mot, un nombre d'atomes non divisible par 4. Dans tous les cas, l'on voit constamment intervenir Cl^4, Cl^8, Cl^{12}, Cl^{16}; or, si la molécule du chlore était Cl^2, pourquoi ne pourrait-elle donc jamais se combiner avec une substance organique (il est bien entendu que je ne m'occupe pas de corps hypothétiques; je prends des formules brutes de corps connus)?

Voici quelques exemples qui prouvent que la molécule de chlore libre est bien réellement Cl^4, mais qu'elle peut échanger la moitié de son chlore contre 2, ou 6 ou 10 atomes d'un autre corps, de sorte que la molécule du nouveau composé renferme toujours une somme d'atomes de chlore et d'hydrogène divisible par 4.

Allons du composé au simple :

	4 vol.	+ n4 v.	= 4 vol.	+ n 4 v.
Naphtaline..........	$C^{20}H^{16}$	$+ Cl^4$	$= C^{20}H^{16}Cl^4$	
Naphtaline.....	$C^{20}H^{16}$	$+ Cl^8$	$= C^{20}H^{16}Cl^8$	
Naphtaline..........	$C^{20}H^{16}$	$+ Br^4$	$= C^{20}H^{14}Br^2$	$+ H^2Br^2$
Naphtaline..........	$C^{20}H^{16}$	$+ Br^8$	$= C^{20}H^{12}Br^4$	$+ 2H^2Br^2$
Naphtaline chlorée...	$C^{40}H^{14}Cl^2$	$+ Cl^4$	$= C^{20}H^{12}Cl^4$	$+ H^2Cl^2$
Benzine	$C^{12}H^{12}$	$+ Cl^{12}$	$= C^{12}H^{12}Cl^{12}$	
Acide butyrique.....	C^8H^{16}	$+ Cl^{16}$	$= C^8H^8Cl^8$	$+ 4H^2Cl^2$
Acide butyrique.....	C^8H^{16}	$+ Cl^{24}$	$= C^8H^4Cl^{12}$	$+ 6H^2Cl^2$
Hydr. bicarboné....	C^4H^8	$+ Cl^4$	$= C^4H^8Cl^4$	
Hydr. bicarboné.....	$C^4H^8Cl^4$	$+ Cl^4$	$= C^4H^6Cl^6$	$+ H^2Cl^2$
Hydr. bicarboné.....	C^4H^8	$+ Cl^{20}$	$= C^4Cl^{12}$	$+ 4H^2Cl^2$
Donc.....	H^4	$+ Cl^4$	$= H^2Cl^2$	$+ Cl^2H^2$
Donc.....	H^4	$+ C^4N^4$	$= H^2C^2N^2$	$+ C^2H^2N^2$

Ainsi, on est inévitablement conduit à admettre que si l'on sépare le chlore d'un chlorure Cl^2M, deux atomes de chlore se réunissent à deux autres atomes pour constituer une molécule de chlore Cl^2Cl^2, et que cette molécule appartient au même type que l'acide chlorhydrique

Cl^2H^2; et quand même on adopterait la théorie des cyanures $Cy^2 + H^2$, on serait forcé, même d'après cette théorie, à considérer la molécule du cyanogène libre comme formée de $Cy^2 + Cy^2$, c'est-à-dire, sans hypothèse, de C^4N^4.

Le même raisonnement s'applique au cacodyle, et même il doit parfaitement convenir aux partisans de la théorie de ce radical ; car nous avons :

4 vol.	+ 4 vol.	= 4 vol.	+ 4 vol.
H^4	$+ Cl^4$	$= H^2, Cl^2$	$+ Cl^2, H^2$
H^4	$+ C^4N^4$	$= H^2, C^2N^2$	$+ C^2N^2, H^2$
$C^8H^{24}As^4$	$+ Cl^4$	$= C^4H^{12}As^2, Cl^2$	$+ Cl^2, C^4H^{12}As^2$

Il en serait de même de l'éthyle, s'il pouvait exister ; alors on aurait

$$C^8H^{20} + Cl^4 = C^4H^{10}, Cl^2 + Cl^2, C^4H^{10}.$$

Ainsi, les molécules de l'hydrogène des métaux, du cacodyle, du cyanogène, du chlore, se divisent en deux pour se combiner les unes avec les autres ; c'est une véritable double décomposition ou substitution qui a lieu dans ces cas-là. Il n'y a pas, je le répète, un seul exemple authentique d'une combinaison organique qui se combine ou donne des réactions sous l'influence d'un nombre d'atomes de chlore, de brome, d'iode, qui ne soit pas divisible par 4.

Prenons encore la théine du même tableau. M. Liebig cite cet exemple, pour prouver que ma proposition est absurde, parce qu'un grand nombre d'analyses ont démontré que cette substance renferme $C^8H^{10}N^4O^2$. Je l'accorde ; cependant il me semble qu'il ne suffit pas de donner le nombre relatif des atomes, mais qu'il est encore nécessaire d'indiquer le nombre des atomes qui entrent dans la molécule ou l'équivalent. Or on a déterminé, il y a peu de temps, cet équivalent, et l'on a trouvé qu'il doit précisément se représenter par $C^{86}H^{20}N^8O^4$, puisqu'il donne avec

formation ou la décomposition desquels on voit toujours apparaître H^2O, CO, CO^2. C'est ainsi que les carbonates CO^3M^2, en se décomposant, donnent CO^2 et M^2O ; l'acide oxalique $C^2H^2O^3$ donne $CO + CO^2 + H^2O$, etc. En étudiant d'une manière comparative les volumes et les propriétés de tous ces corps, M. Gerhardt n'hésita pas à en conclure que leurs formules étaient mal déterminées, et qu'il fallait les doubler. Ainsi, suivant lui, l'eau, les acides sulfhydrique, sulfureux, sulfurique, carbonique, oxalique, camphorique, phtalique, subérique, sont bibasiques.

Voyons donc si, comme quelques personnes le pensent, M. Gerhardt ne double les formules de ces combinaisons que parce qu'elles contrarient les idées, ou bien si les faits s'accordent réellement avec les nouveaux équivalents.

Pour étudier les propriétés des corps, il nous faudrait un terme de comparaison, une mesure commune. On s'est d'abord servi de l'équivalent; mais, tout en reconnaissant les services que son emploi a rendus à la science, il faut avouer qu'il y a souvent de l'arbitraire dans cette mesure, et que l'équivalent d'un corps simple est tout aussi difficile à déterminer que l'équivalent d'un acide. Je reconnais bien que 442 parties de chlore sont l'équivalent (valent autant) de 1000 parties de brome ou de 12,5 d'hydrogène. En effet, lorsque 2 volumes de chlore ou 1 équivalent chassent 2 volumes ou 1 équivalent de brome du bromure de potassium, je vois qu'il se produit un chlorure qui *vaut autant* que le bromure qui a été détruit; lorsque 2 volumes de chlore chassent 2 volumes d'hydrogène, ou 1 équivalent, de la cinchonine, je vois encore qu'il se forme une cinchonine chlorée qui *vaut autant* que la première cinchonine. Mais, quand le protoxyde de potassium échange 1 volume d'oxygène contre 2 volumes de chlore, je ne puis nullement reconnaître dans le chlorure l'équivalent du protoxyde, et *il en est* de même quand l'alcool échange 4 volumes d'hy-

drogène ou 2 équivalents, contre 2 volumes ou 2 équivalents d'oxygène; car, dans ce cas, il se forme de l'acide acétique qui n'est pas pour moi l'équivalent de l'alcool.

Si l'on nous objectait qu'il n'est pas nécessaire qu'il y ait analogie de propriétés entre le corps employé (oxyde de potassium) et le corps produit (chlorure de potassium) pour déterminer l'équivalent du chlore et de l'oxygène, alors nous demanderions pourquoi l'on prend le protoxyde de potassium pour déterminer l'équivalent du chlore, plutôt que le peroxyde.

L'équivalent ne peut donc pas nous servir de commune mesure dans tous les cas, surtout pour les acides polybasiques.

Je passe sous silence l'impossibilité où l'on est de déterminer, par exemple, l'équivalent de l'acide borique ou silicique; les difficultés que l'on éprouve au milieu des sels acides ou basiques; les contradictions qui existent dans la détermination d'un sel neutre, contradictions qui sont telles, qu'un sulfate d'urane très-acide est considéré comme un sel basique; qu'un nitrate très-acide de bismuth est aussi regardé comme un sous-nitrate, etc.

Si nous nous servons du volume comme terme de comparaison, nous arriverons à des résultats très-intéressants, dont quelques-uns cependant seront rejetés, au premier abord, par la plupart des chimistes.

Si, pour éviter les fractions, nous prenons 2 volumes pour tous les corps simples ou composés, nous aurons le tableau suivant :

Oxygène..............	O^2	= 2 vol.
Hydrogène...........	H^2	= 2
Eau.................	H^2O	= 2
Hydrates.............	HMO	= 2
Oxydes...............	M^2O	= 2
Acide chlorhydrique...	ClH	= 2
Chlorures............	ClM	= 2
Acide carbonique.....	CO^2	= 2
Carbonates...........	CO^3M^2	= 2

d'après lequel nous voyons que les chlorures étant monobasiques, les oxydes et les carbonates seraient des sels bibasiques.

Les carbonates sont ou ne sont pas bibasiques, indépendamment de toutes les idées que nous pouvons nous former sur les équivalents, les volumes ou les atomes. Or nous verrons tout à l'heure que la mesure des volumes nous a conduit à une conséquence juste, et que les carbonates possèdent tous les caractères des sels bibasiques.

Mais cette même mesure nous donne le tableau suivant :

Acide chlorhydrique	ClH = 2 vol.
Chlorures..................	ClM
Chlorhydrate d'ammoniaque.	$Cl^{\frac{1}{2}}N^{\frac{1}{2}}H^{2}$

Il est impossible de séparer le chlorure de potassium du chlorure d'ammonium ; l'isomorphisme de ces deux sels ne nous permet pas de leur attribuer la constitution qui semble découler de la comparaison des volumes.

Nous serions encore conduit, par la considération des volumes, à séparer le soufre de l'oxygène, et par conséquent l'acide sulfhydrique de l'eau.

Si nous partons de la chaleur spécifique de l'isomorphisme, nous rencontrons encore, au milieu de rapprochements très-intéressants, des anomalies qui ne nous permettent pas de nous fier d'une manière absolue à l'une ou l'autre de ces mesures.

Sur quoi nous appuierons-nous donc pour découvrir la particule simple ou composée sur laquelle s'exercent les actions chimiques ?

Nous répondrions volontiers que nous croyons que le volume, la chaleur spécifique, l'isomorphisme, les séries de combinaisons doivent tous nous conduire au même résultat, à la même particule ; mais que le dimorphisme et la division ou la condensation que les corps éprouvent en passant de l'état solide ou liquide à l'état gazeux, peuvent *quelquefois* nous mettre en défaut lorsque nous voulons

découvrir la particule d'un corps. Il doit y avoir une subordination dans les caractères des corps; nous mettrions au premier rang le volume; mais comme, en histoire naturelle, le caractère du premier ordre doit, dans quelques circonstances, céder le pas à un caractère de second ordre.

A quoi pourrons-nous reconnaître si nous ne nous sommes pas trompés dans la subordination des caractères?

Comme notre but est de découvrir le poids des particules, nous croirons l'avoir atteint si nous arrivons, pour chaque corps simple ou composé, à un nombre proportionnel qui, sinon dans tous les cas, au moins dans presque tous les cas, s'accorde avec le volume, la forme, la chaleur spécifique, le volume spécifique, etc., et, de plus, qui nous permette de représenter les réactions et les formules de tous les corps de la manière la plus simple. L'isomérie ou le dimorphisme suffiront sans doute pour expliquer les anomalies qui se présenteront dans certains cas, comme entre l'atome, le volume et la chaleur spécifique du soufre ou de l'acide sulfurique hydraté.

En définitive, c'est toujours au jugement des chimistes que nous en appellerons pour décider si la marche que nous suivons est bonne ou mauvaise.

Revenons maintenant aux combinaisons du second tableau. On a vu que toutes celles du premier correspondent à 2 volumes; nous prenons le même volume pour celles du second, excepté pour l'acide sulfurique hydraté. Ainsi, nous avons :

Eau...............	H^2O	= 2 v.	Hydr. de méthyl.	C^2H^6O	= 2 v.
Acide sulfhydrique...	H^2S	= 2 v.	Hydr. d'éthérène.	$C^4H^{10}O$	= 2 v.
Acide sulfureux......	SO^2	= 2 v.	Sulfite d'éthyle...	$C^4H^{10}O^3S$	= 2 v.
Acide sulfurique.....	SO^3	= 2 v.	Carbonate.......	$C^5H^{10}O^3$	= 2 v.
Acide sulfur. hydraté.	SO^4H^2	= 4 v.	Oxalate.........,	$H^6H^{10}O^4$	= 2 v.
Acide carbonique....	CO^2	= 2 v.	Subérate........	$C^{12}H^{22}O^4$	= 2 v.

Si nous prenions les formules ordinaires, nous rencontrerions ici une très-grande anomalie; car, tandis que les combinaisons du premier tableau seraient représentées par *4 volumes, celles-ci* le seraient par 2 seulement.

Cette anomalie ne serait pas la seule, car la plupart des formules du second tableau nous offriraient des nombres impairs pour le carbone, pour l'oxygène ou pour le soufre; l'hydrogène serait rarement divisible par 4, et rarement aussi la somme de l'hydrogène et de l'azote serait divisible par le même nombre.

Mais prenons les formules telles qu'elles sont données dans le premier et le second tableau; alors toutes ces anomalies disparaissent, et l'on voit immédiatement pourquoi les acides sulfureux, sulfurique, carbonique, silicique, oxalique, camphorique, phtalique, etc., nous offrent des caractères qui les distinguent si profondément de tous les autres acides.

Ainsi, à volumes égaux (excepté pour l'acide sulfurique hydraté):

1°. L'anomalie du volume disparaît.

2°. L'anomalie des nombres impairs du carbone, du soufre, de l'oxygène, disparaît.

3°. L'anomalie des combinaisons azotées disparaît.

Les acides que nous venons de nommer devenant bibasiques, on comprend:

4°. Pourquoi ces acides sont presque seuls capables de former des sels acides.

5°. Pourquoi ils peuvent presque seuls former un grand nombre de sels doubles, même avec les métaux qui se ressemblent le plus.

6°. Pourquoi ils peuvent seuls former des sels neutres dans lesquels il entre à la fois trois, quatre, cinq et six métaux différents et en toutes proportions, des espèces d'hybrides, comme les nombreux carbonates, sulfates, phosphates, arsénites, arséniates, borates et silicates naturels.

7°. Pourquoi ces acides sont les seuls qui, jusqu'à présent, ont donné deux espèces d'éthers : les éthers neutres et les éthers acides; tandis qu'on peut déclarer qu'on n'obtiendra jamais d'acides chlorhydrovinique, nitrovinique,

formiovinique, acétovinique, butyrovinique, benzovinique, etc.

8°. Pourquoi ces acides sont les seuls qui ont donné des acides anhydres : acides sulfureux, sulfurique, phosphorique, arsénieux, borique, carbonique, silicique, tartrique, phtalique, succinique, camphorique, œnanthique, lactique, etc.

9°. Pourquoi ces acides seuls ont donné jusqu'à présent des acides amidés : acides sulfamique, carbamique, oxamique, phtalamique, camphoramique, chloranilamique, etc.

Pourquoi ils donnent de même des acides anilidés.

L'acide isatinique a bien donné un acide amidé; mais si l'on veut examiner sa composition, on verra qu'elle ne corrrespond nullement aux autres acides amidés. L'acide oxamique est à l'acide oxalique ce que l'acide isamique est à un acide bibasique inconnu qui a une autre composition que l'acide isatinique.

10°. Pourquoi, par la même raison, ces acides ont donné des ammons : carbammon, sulfammon, chloranilammon, phtalammon, etc.

11°. Pourquoi ces acides bibasiques ou tribasiques donnent plusieurs amides : oxamide et cyanogène; trois phosphamides : succinamide et succinimide, camphoramide et camphorimide, etc.

12°. Pourquoi, dans quatre-vingt-dix-neuf cas sur cent, on voit que les sels des sulfites, sulfates, carbonates, oxalates, se combinent avec 1, 2, 3, 4, 5, etc., atomes d'eau, tandis que les nitrates, formiates, acétates, butyrates, benzoates, ne se combinent (en prenant les formules ordinaires) qu'avec 2, 4, 6, 8 atomes d'eau, etc.

13°. Pourquoi, dans l'alun, le carbonate double de soude et de potasse, et tant d'autres sels doubles, le nombre des atomes d'eau est divisible par le nombre d'atomes de l'acide; car

$$SO^4K^2 + 3SO^4Al^2 + 24Aq$$

revient à

$$SO^4\left(K^{\frac{1}{2}}Al^{\frac{3}{4}}\right) + 6Aq,$$

et

$$CO^3K^2 + 2CO^3Na^2 + 18Aq$$

revient à

$$CO^3\left(K^{\frac{2}{3}}Na^{\frac{4}{3}}\right) + 6Aq.$$

Or, s'il y avait 21, 22, 23, 25, etc., Aq dans le premier, et 1, 2, 4, 5, 7, 8, etc., Aq dans le second, ces réductions seraient impossibles.

Je n'insiste pas beaucoup sur ce point, car la question de l'eau d'hydratation mériterait d'être reprise sur la plupart des sels.

On pourrait nous faire diverses objections, nous dire qu'il existe un acétate acide de potasse, quelques formiates doubles, un acide hypochloreux anhydre, etc.; mais quel rapport y a-t-il entre un seul acétate acide, qui ne peut prendre naissance qu'au milieu d'un acide concentré qui est détruit par l'eau, et les nombreux sulfites, sulfates, borates, oxalates acides ou doubles? Quant à l'acide hypochloreux anhydre, son volume nous conduit immédiatement à le considérer, non comme un acide anhydre, mais comme un composé analogue à l'acide acétique monochloré; c'est de l'acide hypochloreux hydraté, dont 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de chlore. On a:

Acide hypochloreux...	Cl H O
Acide chloré.........	Cl Cl O
Hypochlorite.........	Cl K O

Le premier échange H contre K pour former un sel; le second échange Cl contre K, et donne naissance au même sel.

Au reste, je le répète, nous n'avons pas de mesure absolue pour déterminer les molécules des corps simples ou composés; qu'on ne s'arrête donc pas à quelques rares anomalies, mais que l'on considère l'ensemble des faits, et que l'on nous dise, après avoir jeté un coup d'œil sur le tableau suivant, si l'on pourrait en faire un semblable avec les acides monobasiques, tels que les nitrique, formique, *acétique*, etc.

	ACIDE hydrique.	ACIDE sulfhydrique.	ACIDE sulfureux.	ACIDE sulfurique.	ACIDE carbonique.	ACIDE oxalique.	ACIDE camphorique.
Acide.............	O HH	S HH	SO^3HH	SO^4HH	CO^3HH	C^2O^4HH	$C^{10}H^{14}O^4, HH$
Sel acide..........	O HK	S HK	SO^3HK	SO^4HK	CO^3HK	C^2O^4HK	$C^{10}H^{14}O^4, HK$
Sel neutre.........	O KK	S KK	SO^3KK	SO^4KK	CO^3KK	C^2O^4KK	$C^{10}H^{14}O^4, KK$
Sel double.........	O KM	S KM	SO^3KM	SO^4KM	CO^3KM	C^2O^4KM	$C^{10}H^{14}O^4, KM$
Hybrides..........	$O(K^{\frac{1}{3}}Al^{\frac{2}{3}}$	$S(Cu, F, Zn)^2$	"	$SO^4(Cu, N, F)^2$	$CO^3(Cu, Mg, F)^2$	$C^2O^4K^{\frac{1}{3}}H^{\frac{2}{3}}$	"
Acides viniques....	O EtH	S EtH	SO^3EtH (*)	SO^4EtH	CO^3EtH	C^2O^4EtH	$C^{10}H^{14}O^4, EtH$
Sels..............	O EtK	S EtK	SO^3EtK	SO^4EtK	CO^3FeK	C^2O^4EtK	$C^{10}H^{14}O^4, EtK$
Éthers............	O EtEt	S EtEt	SO^3EtEt	SO^4EtEt	CO^3EtEt	C^2O^3EtEt	$C^{10}H^{14}O^4, EtEt$
Anhydrides........	"	"	SO^2	SO^3	CO^2	"	$C^{10}H^{14}O^3$
Acides amidés.....	"	"	SO^2H^3N	SO^3H^2N	CO^2H^2N	$C^2O^3H^2N$	$C^{10}H^{14}O^3A^2N$
Ammons...........	"	"	$SO^2H^6N^2$	$SO^3H^6N^2$	$CO^2H^6N^2$	$C^2O^3H^6N^2$	$C^{14}H^{14}O^2H^6N^2$
Anilons...........	"	"	"	SO^6An^2	CO^3An^2	$C^2O^6An^2$	"

(*) Les acides méthylhyposulfurique, chlorélaylhyposulfurique, chloroformylhyposulfurique, chlorocarbohyposulfurique de M. Kolbe (*métholates sulfurés*, Gerh.), ne sont évidemment que les acides sulfométhyleux chlorés, bichlorés. De même, l'acide sulfosulféthylique est l'*acide sulfovineux*, et l'acide de M. Gerathewohl (par NHO^3 sur le mercaptan amylique) est l'*acide sulfoamyleux*.

Les arguments que je viens de développer me semblent assez concluants pour faire passer les combinaisons du second tableau dans le premier; et, d'ailleurs, le volume seul m'y autoriserait à défaut de tout autre caractère. Je ferai voir, dans un autre Mémoire, que tous les corps du troisième tableau sont représentés par de fausses formules. Quant à ceux du quatrième, on comprendra que je ne m'en préoccupe pas.

Voici, pour terminer, quelques considérations qui découlent de la proposition qui a été développée dans ce Mémoire.

Je divise les corps simples en deux grandes classes :

Les monasides			et les	dyodides.		
O	Ca	Si		H	H	N
S				Métaux.	Ch	Ph
Se					Br	As
Te					I	Bo
					Fl	

Les colonnes verticales renferment les corps qui sont les équivalents les uns des autres. Chacune de ces colonnes verticales à corps équivalents ou métaleptiques pourrait se sous-diviser en groupes isomorphes, etc.

D'après ma proposition, les composés organiques peuvent renfermer des nombres quelconques d'atomes de tous les corps simples, pourvu seulement que la somme des dyodides soit paire.

Pour mieux concevoir la raison de ce nombre pair, soyons conséquent, et puisque nous avons représenté les corps composés par 2 volumes, prenons le même volume pour les corps simples; alors nous aurons :

Oxygène............	O^2	= 200
Hydrogène..........	H^2	= 12,5
Chlore.............	Cl^2	= 442
Acide chlorhydrique..	HCl	
Acide carbonique	CO^2	
Eau................	H^2O	

La molécule d'hydrogène, de chlore, ainsi que celle de tous les dyodides, est formée de 2 atomes qui constituent une *combinaison homogène* (HH), (ClCl), (MM), etc. Ces combinaisons homogènes, mises en présence les unes des autres, peuvent donner lieu à une double décomposition ou à une substitution, et former ainsi une *combinaison hétérogène :*

$$(HH) + (ClCl) = (HCl) + (ClH),$$
$$(MM) + (ClCl) = (MCl) + (ClM).$$

Quant aux molécules des monasides, elles peuvent aussi se diviser en deux, mais la moitié de la molécule n'a pas besoin d'une autre moitié complémentaire pour former une combinaison. Cette moitié peut s'unir soit à une dyodide entière

$$(HH) + (HH) + (OO) = (HH)O + (HH)O;$$

soit avec une monaside entière

$$(CC) + (CC) + (OO) = (CC)O + (CC)O;$$

soit avec la moitié d'une monaside

$$(CC) + (OO) = (CO) + (CO).$$

Si, au lieu de prendre 1 volume pour quelques corps, 2 volumes pour d'autres, et 4 volumes pour d'autres, comme on le fait ordinairement; ou bien, si au lieu de prendre, comme M. Gerhardt, 1 volume pour les corps simples et 2 volumes pour les corps composés, nous représentons tous les corps, tant simples que composés, par 1 volume, nous aurons une notation beaucoup plus régulière, et qui, combinée avec l'idée précédente, nous permettra de représenter la formule de tous les corps sans employer les nombres fractionnaires.

Nous admettrons que chaque molécule de corps simples est au moins divisible en deux parties que nous pourrions nommer atome; ces molécules ne peuvent se diviser que dans le cas de la combinaison. On a alors :

		1 molécule.	
Oxygène	O^2	200,0	= 1 vol.
Hydrogène	H^2	12,5	= 1 vol.
Eau	H^2O	112,5	= 1 vol.
Acide chlorhydrique	HCl	227,0	= 1 vol.

c'est-à-dire que chaque lettre O, H, Cl représente un demi-volume ou demi-molécule, ou 1 atome. La formule de tous les corps nous indique immédiatement la condensation. Quant aux très-rares composés anomaux que l'on rencontre, il faudrait les représenter ainsi :

Chlorhydrate d'ammoniaque $\frac{CH^4N}{2}$,

voulant indiquer par là que la molécule est CH^4N, mais que, sous l'influence de la chaleur, elle s'est divisée en deux en passant à l'état gazeux.

En tous cas, on voit que je ne change pas la notation de M. Gerhardt.

L'atome de M. Gerhardt représente la plus petite quantité d'un corps simple qui puisse *exister dans une combinaison*.

Ma molécule représenterait la plus petite quantité d'un corps simple qu'il faut employer pour *opérer une combinaison*, quantité qui est divisible en deux par l'acte même de la combinaison. Ainsi, Cl peut entrer dans une combinaison; mais, pour faire celle-ci, il faut employer Cl^2.

J'admets donc, avec M. Ampère, la double décomposition du chlore par l'hydrogène, la divisibilité des atomes; j'admets même, pour les hybrides, une divisibilité à laquelle je n'assigne pas de limites.

De mes propositions on peut tirer une assez singulière conséquence. M. Gerhardt a fait remarquer qu'il est impossible que les acides azotique et chloracétique renferment de l'eau, puisque les formules de ces trois corps sont

NHO^3, $C^2HCl^3O^2$ et H^2O.

On ne serait pas plus avancé si l'on prenait les formules

ordinaires

$$N^2O^5 + H^2O \quad \text{et} \quad C^4H^2Cl^6O^4 + H^2O,$$

car il faudrait alors représenter l'eau par H^4O^2.

Je crois pouvoir aller plus loin, et dire que non-seulement l'hydrogène n'est pas combiné avec l'oxygène dans l'acide azotique, mais qu'il l'est avec l'azote, les deux atomes de ces corps étant complémentaires l'un de l'autre.

Le tableau suivant indiquerait, suivant cette manière de voir, non l'arrangement de tous les atomes, mais celui de quelques-uns d'entre eux.

Je prends 1 *volume*, et ce volume, pour les corps simples, représente 1 molécule ou 2 atomes :

		vol.			vol.
Oxygène............	(OO)	= 1	Hydrog. phosph.	(PH)(HH)	= 1
Hydrogène..........	(HH)	= 1	Hypophosphites.	(PH)(HM)O^2	= 1
Chlore..............	(ClCl)	= 1	Phosphites.....	(PH)(MM)O^3	= 1
Eau.................	(HH)O	= 1	Phosphates.....	(PM)(MM)O^4	= 1
Acide chlorhydrique...	(ClH)	= 1	Acide acétique..	C^2(HH)(HH)O^2	= 1
Acide hypochloreux...	(ClH)O	= 1	Acide chloré..	C^2(HH)(HCl)O^2	= 1
Acide chloreux.......	(ClH)O^2	= 1	Acide bichloré..	C^2(HH)(ClCl)O^2	= 1
Acide chlorique......	(ClH)O^3	= 1	Acide trichloré.	C^2(HCl)(ClCl)O^2	= 1
Acide perchlorique....	(ClH)O^4	= 1			

Cette association binaire des atomes nous permettrait peut-être aussi de nous rendre compte, jusqu'à un certain point, de l'affinité que possèdent les corps à *l'état naissant*. Si l'on met en présence 2 molécules libres de brome et d'hydrogène (BB′) et (HH′), l'affinité de B pour B′, et de H pour H′, suffira peut-être pour s'opposer à la combinaison de B et B′ avec H et H′; mais, si l'on n'a en présence que B et H, ces deux corps, n'ayant à détruire aucune affinité, pourront se combiner très-facilement. C'est ce qui aura lieu, par exemple, si l'hydrogène est à l'état naissant, si on le dégage de l'acide chlorhydrique par un métal; car l'on a

$$HCl + M = ClM + H,$$

qui tendra à reconstituer une molécule binaire soit avec le brome, soit même avec un autre atome d'hydrogène.

Avec l'acide sulfurique SO^4H^2 et un métal, il se dégage aussi de l'hydrogène naissant ou atomique, car il se forme d'abord un sel acide avec élimination de H et non de (HH). Lorsque le sel acide est formé, le second atome d'hydrogène peut à son tour se dégager, mais toujours apte à la combinaison, puisqu'il n'a pas eu le temps de reconstituer une molécule avec un second atome d'hydrogène.

Extrait d'une Lettre de M. L. PILLA à M. ARAGO, sur le tremblement de terre qui vient de bouleverser une partie de la Toscane.

Pise, 21 août 1846.

... Je commence par vous rappeler le phénomène qui arriva en Romagne dans le mois de mai dernier, c'est-à-dire la chute des aérolithes de Macerata, que vous aurez appris sans doute par les journaux. Je reconnais bien qu'il n'y a aucune relation entre ce phénomène cosmique et les phénomènes souterrains dont je vais particulièrement vous entretenir; mais, comme tout se lie dans la nature, il est utile de tenir compte des faits qui semblent être les plus dissemblables.

Dans le cours de cet été, il y a eu presque partout, en Italie, une grande sécheresse; elle a été surtout remarquable à Naples et en Toscane. Déjà, dans le commencement de ce mois, différents bruits circulaient en Toscane sur la sécheresse extraordinaire de toutes les sources dans les environs de Naples : on disait surtout que la population du Vésuve était pour cela en grande appréhension, qu'on craignait une grande éruption, etc. Les lettres de Naples me confirmaient la nouvelle d'une sécheresse extraordinaire qui affligeait les pays de la Campanie.

Ces symptômes ont précédé en Italie le tremblement de terre qui a troublé la tranquillité en Toscane. Maintenant

je vais vous donner un détail des circonstances qui ont accompagné ce phénomène.

Le matin du 14 août, l'atmosphère était, à Pise, sereine et tranquille, comme dans les jours précédents. A 11 heures j'étais dans le Musée d'Histoire naturelle de l'Université. Je dois vous prévenir que cet établissement est placé dans le côté occidental de la ville, vis-à-vis de la plaine qui sépare celle-ci de la marine. A midi, j'étais occupé à placer des minéraux dans la salle de minéralogie, où il y a de nombreuses croisées qui permettent de regarder la plaine du côté de la marine et de l'intérieur de la ville. Pendant cette occupation, j'éprouvais une chaleur étouffante, accompagnée d'une sensation pénible que je ne saurais bien exprimer; j'attribuais ce phénomène à l'air lourd de Pise, qui gène beaucoup la respiration, surtout l'été : cela me fit dire plus d'une fois au garde du Musée : Ce matin, l'air de Pise s'enflamme. A une heure moins un quart, j'étais tout seul dans la salle, l'air était tout à fait tranquille. Dix minutes après, je commençai à entendre un bruit qui venait rapidement de l'ouest : l'impression qu'il produisait était semblable à celui d'un vent orageux qui s'avançait vers la ville; mais, en réfléchissant qu'il était impossible qu'un phénomène de eette nature arrivât si soudainement au milieu de la tranquillité précédente, je commençai à craindre quelque accident, qui malheureusement ne tarda pas à arriver. La salle où j'étais commença d'abord à vibrer, puis elle fut agitée violemment dans un sens horizontal, avec un bruit horrible. Habitué à ces phénomènes, qui ne sont pas rares dans mon pays natal, j'accourus à une des croisées, où je fus témoin d'un des plus terribles spectacles auxquels l'homme puisse assister. Les maisons environnantes étaient remuées d'une manière épouvantable : les arbres d'un jardin voisin annonçaient, par leur mouvement, la violente agitation de la terre; ces mouvements, associés à ceux des murs de la salle où je me trouvais, me causèrent un ver-

tige qui m'obligea à m'accrocher aux parois de la croisée. L'agitation était évidemment dans le sens horizontal, et de va et vient, mais avec une violence extrême. Dans cette terrible situation, des crépis de la salle commencèrent à tomber sur moi ; les cris qui sortaient des maisons voisines augmentaient l'horreur du fléau. Il y eut un instant où je crus que toute la ville allait s'abîmer. Alors, emporté par un mouvement instinctif, je montai sur la fenêtre pour sauter dans un jardin qui était dessous ; mais un reste de réflexion m'arrêta. Le sol peu à peu rentra dans son calme.

Après cette scène funeste, je sortis du Musée : je trouvai les rues de la ville encombrées de monde qui portait sur le visage les traces de la terreur éprouvée. On peut imaginer l'épouvante d'une population tranquille, qui n'avait presque aucune idée d'un fléau de cette nature. La Toscane paraissait être jusqu'ici la terre privilégiée du calme en Italie. Quant à moi, j'ai ressenti des tremblements de terre au Vésuve, à Naples, et surtout en Calabre, dans l'année 1835 ; mais je n'ai jamais vu un spectacle semblable.

Après m'être assuré qu'aucun de mes amis n'avait eu de mal, je commençai à parcourir les quartiers de la ville, pour connaître les effets produits par le tremblement. Je courus d'abord à la place du Dôme, pour voir ce qui était arrivé à la fameuse tour penchée. A ma grande surprise, je la trouvai intacte ! Mais, avant de vous décrire les effets produits par ce tremblement de terre, je dois vous faire connaître sa direction, sa durée, etc.

Je suis très-convaincu que la direction du mouvement a été du nord-ouest au sud-est. C'est la direction précise dans laquelle j'entendis s'avancer le bruit. Quelques personnes croient que le mouvement s'est propagé du sud au nord, mais cette opinion n'est pas fondée : vous en jugerez vous-même par les faits que j'aurai l'honneur de vous rapporter.

Les mouvements se sont effectués entièrement dans le sens

horizontal : je les ai vus de la manière la plus claire possible. Cela a été la fortune de Pise. S'il y avait eu des secousses verticales de la même intensité, je crois que leurs effets auraient été plus déplorables.

Quant à la durée de l'oscillation, je pense qu'elle a été au moins de 25 secondes, en les comptant du moment où je commençai à entendre le bruit lointain. Plusieurs personnes la limitent à 11 ou 12 secondes ; mais elles ne donnent que la mesure du temps pendant lequel le sol a été violemment agité, et je la crois même trop petite.

Il était facile de prévoir que le phénomène ne devait pas s'arrêter là. Le soir, à 10 heures moins quelques minutes, il y eut une nouvelle secousse (*una replica*), mais infiniment plus faible. La population passa la nuit dans les rues, effrayée aussi par les nouvelles qui arrivaient des environs. Le lendemain, à 3 heures, survint une troisième ondulation, mais aussi très-lente et presque insensible. Depuis lors, le sol n'a plus été secoué d'une manière sensible.

Les dommages que cet événement a produits dans la ville de Pise sont très-petits en comparaison de ceux qu'on craignait. Aucune personne n'a péri. Dans l'église de Saint-Michel, la voûte est tombée sans aucun accident. Si ce malheur fût arrivé le jour suivant, jour d'une grande fête, on aurait à déplorer de nombreuses morts. Tous les édifices de la ville ont plus ou moins souffert. Dans la cathédrale, une croix du toit a été ébranlée : une pièce carrée de marbre d'une des fenêtres extérieures a été rejetée sur la place. Le célèbre Campo-Santo a reçu seulement quelques petites gerçures. La tour penchée, comme je viens de vous le dire, reste toujours dans sa position immobile : j'ajouterai même que, parmi les édifices de la ville, celui-ci a souffert le moins ; seulement il faut voir si son inclinaison est augmentée, ce que je ne manquerai pas de rechercher. Les personnes qui l'ont vue dans le moment de la crise assurent que son oscil-

lation était effrayante. De quelle solidité n'a-t-elle pas donné la preuve!

Maintenant je vais indiquer les régions dans lesquelles le mouvement du sol s'est propagé, les effets qu'il a produits, et les dommages déplorables qui en ont été les conséquences.

Ce tremblement de terre a été très-remarquable par les limites resserrées dans lesquelles son action principale a été circonscrite, et par les effets différents qu'il a produits selon les circonstances dans lesquelles il a opéré. Ceux qui n'ont pas tenu compte de ce dernier point ont des idées fausses sur le centre d'action du mouvement, et cette méprise s'est répandue dans le public par une illusion facile à comprendre.

L'espace dans lequel l'ondulation a agi avec plus de vigueur est compris entre la côte toscane et les premières collines subapennines. La ligne de la côte s'étend depuis l'embouchure de l'Arno jusqu'à celle de la Cecina. En partant de cette base, le mouvement s'est propagé dans l'intérieur jusqu'à une ligne qui passe par le pays de Lorenzana, Orciano, Riparbella, Montescudaio et Bibona. Ces villages sont situés dans une série de collines qui forment le premier front de la côte. Au delà de cet espace le mouvement s'est propagé avec une force toujours décroissante. Je passe à l'examen des effets produits dans le cercle principal et dans l'espace accessoire. Pour mieux saisir les détails de ma relation, vous pouvez voir la carte de Toscane du père Inghirami, ou quelque autre carte de ce pays.

En allant de Pise à Lorenzana, j'ai observé que toutes les bourgades de la plaine n'ont pas souffert plus que la ville de Pise. On commence à voir les premiers désastres aussitôt qu'on rejoint le relief des collines tertiaires : ces collines sont composées de molasse très-friable (*tufo*) et de marne bleue (*mattaione*). Près de Lorenzana, dans le fond

des petites vallées ouvertes au milieu des collines, je remarquai un des effets les plus curieux produits par la secousse. On voyait, au milieu des terres cultivables, des bandes relevées d'un terrain humide, d'une jolie couleur bleuâtre, qui faisait contraste avec le terrain gris et aride environnant. Dans ces bandes étaient ouvertes, en grand nombre, des petites cavités très-régulières, en forme d'entonnoirs parfaits, d'un diamètre variable, depuis $0^{m},027$ jusqu'à $0^{m},325$. Il y avait de ces entonnoirs qui versaient des nappes d'eau mêlée avec un sable bleuâtre, qui, en se répandant en forme de petites coulées rayonnantes, avaient produit les bandes que je viens de dire. L'eau était froide, potable, et dans quelques endroits, légèrement ferrugineuse. Mais la chose la plus remarquable, c'est que les bandes, aussi bien que les petits déversoirs, étaient alignés dans la direction du nord-ouest (30 degrés nord et 70 degrés ouest). Ces sources étaient évidemment l'effet des secousses du sol arrivées tout récemment : l'état de leur fraîcheur, aussi bien que les relations des paysans, ne laissaient aucun doute sous ce rapport. Aussitôt que je les vis, je ne tardai pas à comprendre leur origine ; elles étaient autant de petits puits artésiens causés par les fractures du sol. La preuve la plus évidente de cette origine se trouvait dans leurs positions ; elles occupaient toutes le fond des petites plaines : il n'y en avait aucune sur les collines latérales. Les crevasses ouvertes dans le sol par l'action du tremblement de terre avaient fait communiquer, avec la surface du terrain, des nappes d'eau souterraines qui n'avaient pas d'issue. Ces nappes devaient être bien profondes, à en juger par quelques puits ouverts dans les champs prochains, qui, à la profondeur de 12 mètres, n'avaient pas même rencontré de l'eau d'infiltration. Je comptai six bandes aquifères en différents endroits ; dans une d'elles, il y avait jusqu'à vingt-quatre entonnoirs sur une même ligne.

Je dois ajouter que ces nouvelles sources avaient dû être

si abondantes dans les collines environnantes, qu'elles avaient fait couler deux torrents, la Borra et la Jora, qui auparavaut étaient entièrement desséchés.

On avait fait l'observation que le sable rejeté par les nappes d'eau avait la propriété d'être phosphorescent quand on le projetait sur des charbons dans l'obscurité. Cela avait donné matière à divers bruits ; je les ai dissipés en faisant voir que cette curieuse propriété appartient à tous les sables des collines environnantes, et qu'elle n'a pas été produite par le tremblement.

En arrivant à Lorenzana, je fut saisi par deux sentiments opposés : d'un côté, je fus effrayé à la vue d'un pays qui ne présentait qu'un amas horrible de ruines ; de l'autre, j'eus la satisfaction de reconnaître tout de suite la cause du ravage. Je me croyais transporté dans un village de Calabre, près la ville de Cosenza (Castiglione), lorsqu'il fut dévasté par le tremblement de terre de 1835. Les phénomènes naturels se correspondent bien dans les deux endroits, malgré leur éloignement. Les deux pays sont situés également sur une butte composée de sables subapennins peu conglutinés, granitiques dans le pays de Calabre, calcaires dans celui de Toscane : la ressemblance s'étend jusqu'aux fossiles que les sables renferment. Eh bien, tous les deux, si je puis ainsi dire, ont porté une peine égale de leur position hardie. A Orciano, San-Regolo, Luciana, j'observai partout la même position, les mêmes circonstances et aussi les mêmes horreurs. Il n'y restait pas pierre sur pierre : on avait devant les yeux l'image de la désolation. Je ne puis pas vous donner une liste précise des victimes du fléau dans ces pays, parce qu'on continue à en déterrer. Le jour que je les visitai (17 août), je trouvai les nombres suivants :

Lorenzana : population, 1 000 ; décédés, 7 ; blessés, 40 ; Orciano : population, 800 ; décédés, 17 ; blessés, 150 ; *San-Regolo*, population, 600 ; décédés, 8.

Le nombre des victimes qu'on compte dans les autres pays m'est inconnu. Le désastre heureusement arriva à une heure où il pouvait causer le moins de ravage possible. S'il avait eu lieu dans la nuit, le mal aurait été horrible. Mais reprenons le fil des observations physiques.

En différents endroits des pays susnommés, j'observai des crevasses du sol très-peu larges, alignées dans une direction qui coïncidait à peu près avec celle des bandes aquifères, c'est-à-dire du nord-est au sud-est. Ces accidents et les autres que je viens de décrire ne laissent aucun doute que la direction du mouvement a été celle des fractures du sol. On a cité, comme une objection à cette idée, des observations faites avec le sismomètre, qui auraient indiqué une direction du sud au nord. Je dois avouer que je n'accorde pas beaucoup de confiance à ces observations; je me fie davantage aux effets permanents produits par les secousses dans les grandes surfaces.

Je dois aussi vous communiquer une observation que j'avais eu occasion de faire en Calabre, et que j'ai vu confirmer en Toscane. Peut-être la trouvera-t-on insignifiante, mais j'avoue que j'y attache une grande importance à cause de l'immense parti qu'on peut en tirer. Lorsqu'on examine les bâtiments écroulés de Lorenzana, village qui, parmi les lieux ravagés, est le plus important, on voit qu'à l'extérieur ils ne présentent que des faibles traces de dommages; mais leur intérieur est un tas de ruines à cause des planchers des étages qui sont tous abattus. Cela est une preuve évidente, que les murailles extérieures sont les parties des bâtiments qui résistent le mieux aux secousses du sol : on les voit plus ou moins crevassées, mais elles restent presque toujours debout, et rarement il arrive de les voir écroulées. La cause de cette différence est bien connue. Moi j'en tire cette conséquence, que le meilleur endroit de refuge dans les tremblements de terre sont les croisées, et que le plus dangereux, c'est la partie interne et centrale des chambres.

J'ai proposé ici au gouvernement de nommer une Commission de géologues et d'ingénieurs pour faire un examen minutieux des bâtiments écrasés, dans le but de déterminer quels sont les endroits de plus grande résistance des maisons contre les secousses souterraines, quels sont les lieux de plus grande sûreté. Il me semble que cette question, d'une importance capitale pour le bien de l'humanité, n'a été jusqu'ici jamais abordée.

Voyons quel a été le point de départ du mouvement. Il y a eu aussi, sous ce rapport, des idées fausses presque générales. On a d'abord exagéré les effets des secousses dans les pays ravagés. On a dit qu'à Lorenzana il s'était formé un lac, que ses eaux étaient thermales et minérales, qu'elles avaient donné des matières inflammables, que dans les crevasses il y avait des bouffées de bitume, de soufre, etc. J'ai fait voir que tous ces bruits étaient imaginaires, et qu'ils ne se réduisaient qu'aux faits simples et naturels que j'ai indiqués ci-dessus. Une autre opinion a été la conséquence de ces bruits : on a dit que la source du tremblement de terre était dans les collines de Pise ; on est arrivé jusqu'à y placer un foyer volcanique. Il a été facile de faire voir le peu de fondement de toutes ces opinions.

Mais l'argument principal qui a fait croire que le point de départ de l'action a été dans les collines de Pise, c'est la destruction des pays qui sont situés sur ces éminences. Comme cet argument est de quelque poids, il faut le discuter, d'autant que cette discussion peut tourner au profit de la science. On a dit : Si le mouvement s'est propagé de la mer vers les collines, comment a-t-il épargné Pise et Livourne qui sont près de la mer, et a-t-il renversé les pays qui sont éloignés de celle-ci? Or j'ai démontré que cette différence dans les effets est une conséquence simple et naturelle des circonstances diverses dans lesquelles le mouvement a opéré.

L'action destructive des tremblements de terre s'exerce

en raison composée de la forme du sol et de la qualité des matières qui le composent. Un pays situé dans une plaine basse doit ressentir infiniment moins le choc qu'un autre placé sur le sommet d'une butte isolée, surtout lorsque l'action de la secousse est dirigée horizontalement. On comprend facilement que, dans le premier cas, l'ondulation se transmet de couche en couche dans le sens horizontal, et que, dans le second, la butte isolée, ne pouvant communiquer le choc reçu, tend à se détacher de la masse.

Pour ce qui regarde la qualité des matières, on comprend aussi facilement que, si celles-ci sont friables et peu consistantes, elles rendront moins stables les constructions des pays qui sont bâtis dessus, que si elles étaient solides et compactes. Qu'il y ait deux pays dans une position semblable, mais dont l'un soit situé sur le sommet d'un rocher de granit, et l'autre sur une butte de molasse friable, il est clair que le premier résistera beaucoup plus que le second à un fort choc. Sous ce rapport, les pays situés dans les plaines ont aussi beaucoup de solidité; car si le sol n'est pas très-consistant, ce défaut est compensé par le soutien qu'il reçoit des côtés.

Si nous appliquons tous ces principes au tremblement de terre de Toscane, on verra qu'il devait, nécessairement, produire les effets différents qu'on observe dans la plaine et dans la colline. Les pays placés dans la plaine ont résisté au choc; les autres, qui se trouvent sur des collines sablonneuses, ont été bouleversés. En Toscane, comme en Calabre, j'ai observé la répétition parfaite des mêmes accidents; je vais vous en indiquer les preuves principales.

1°. Même dans les collines, on observe que les villages placés sur les sommets ont été bouleversés; au contraire, les maisons rurales qui se trouvent au fond des petites vallées intermédiaires ont été épargnées.

2°. Il y a deux villages, San-Regolo et Luciana, qui sont placés sur l'arête d'une même colline; celle-ci se trouve

dans la première ligne d'éminences tertiaires, qui est tournée du côté de la mer : San-Regolo a été abattu, Luciana a souffert infiniment moins. La raison de cette différence est bien évidente : le premier village est bâti sur une mollasse friable ; le second se trouve sur un banc de calcaire coquillier très-solide qui recouvre la molasse.

3°. Entre les collines de Lorenzana, de Luciana et la mer, il y a une ligne d'éminences secondaires, qui supporte les villages de Gabbro, Colognole, Prosignano, etc. Ces derniers pays n'ont presque pas souffert, quoiqu'ils aient été exposés les premiers au choc souterrain. La raison en est simple : ils sont bâtis sur le macigno compacte et sur des *gabbri* très-consistants. De même les villages de San-Luce et de Castellina se trouvent au milieu de la ligne des villages bouleversés par le désastre ; ils ont été épargnés, parce qu'ils se trouvent sur des îlots de *gabbri* solides.

Combien de lumières ne doivent pas donner tous ces accidents aux ingénieurs qui dirigent des travaux dans les pays exposés aux tremblements de terre !

Au delà de la sphère principale d'action, le choc s'est propagé d'une manière différente : du côté de la mer, il a été ressenti bien fort à Porto-Ferrajo et dans toute l'île d'Elbe ; on dit qu'en Corse il n'y a rien eu.

Du côté du nord, il semble que l'ondulation a été arrêtée par la haute barrière des Alpes apennines ; les villages situés sur le versant maritime de ces montagnes se sont à peine aperçus de son action. A Lucques, elle a été énergique, mais infiniment moins qu'à Pise. Elle s'est transmise jusqu'à Gênes, mais avec très-peu de force.

Dans le nord-est et l'est, le mouvement s'est peu propagé. Les villages situés le long de l'Apennin de Florence l'ont à peine ressenti. A Florence, la secousse a été légère, elle a duré 3 ou 4 secondes. Dans cette ville, on a observé, immédiatement après la secousse, une déviation dans l'aiguille aimantée de 13 minutes vers l'ouest.

Du côté du sud-est, l'action s'est propagée avec beaucoup de force, parce qu'elle a rencontré la vaste succession des collines de Pise, de Volterra et de Sienne, qui lui ont opposé une faible résistance. A Volterra, la secousse a été énergique; elle a causé aussi quelque dommage. A Colle et Sienne, elle a été plus faible.

Je ne sais pas si le mouvement s'est étendu dans les États du Pape. Les lettres de Rome et de Naples font croire que ces villes ont été étrangères à ce qui s'est passé en Toscane. Quelques personnes cependant assurent que le tremblement a été ressenti très-faiblement à Naples et à Castellamare.

Je termine cette relation par quelques petites remarques sur les phénomènes exposés.

La grande sécheresse qui a précédé en Italie, et surtout à Naples, le tremblement de terre de Toscane, est un des premiers accidents remarquables de cet événement. Ce phénomène météorologique a-t-il eu quelque rapport avec le mouvement souterrain? je suis bien tenté de le croire. De quelle nature ce rapport a-t-il pu être? je ne saurais pas le dire avec précision; seulement je prends la liberté de vous soumettre les réflexions suivantes: On ne peut douter que la cause des tremblements de terre ne soit la même que celle des phénomènes volcaniques; il n'y a de différence entre ces deux actions souterraines, que dans le mode de leur manifestation à la surface; sous ce rapport, je considère les tremblements de terre comme des phénomènes volcaniques sans issue. D'un autre côté, mes observations au Vésuve me donnent une conviction presque arrêtée que l'eau joue un grand rôle dans la production des phénomènes souterrains: elle doit concourir d'une manière énergique à achever des affinités qui ne sont pas satisfaites. A ce propos, je me hasarde à vous rappeler mes observations, presque oubliées, sur la production des flammes dans les éruptions volcaniques. J'ai vu, avec surprise, qu'un naturaliste éminent nie encore, et avec instance, la modification de ce

phénomène dans les circonstances que je viens d'indiquer (*Cosmos*, première partie, pages 269 et suivantes). Quant à moi, je regarde les observations que j'ai l'honneur de vous rappeler, comme les seules de quelque importance que j'aie faites en ma vie. Si nous envisageons la question proposée sous ce rapport général, il est permis de croire que la sécheresse a eu une relation intime avec la production des tremblements de terre, comme elle l'a sans doute avec les phénomènes des volcans. Il est possible aussi que le choc arrivé en Toscane soit parti du midi de l'Italie. On peut croire que les grandes soupapes de notre pays n'ont pas, cette fois, bien fait leur office : alors les actions souterraines ont dû chercher une issue du côté qui offrait le moins de résistance : sans doute la direction du tremblement de terre de Toscane, et l'indifférence dans laquelle sont restés les pays intermédiaires entre le midi et le centre de la Péninsule, ne sont pas des circonstances favorables à cette idée; mais la chaudière centrale doit être très-accidentée, et nous ne savons jusqu'à quel point les actions souterraines peuvent être détournées de leur direction primitive. Pourquoi la crevasse qui fit sourdre l'île de Sciacca ne s'ouvrit-elle pas plus près du pied de l'Etna? On dit qu'à présent le Vésuve est en forte éruption. Quel dommage que tous ces phénomènes souterrains ne soient pas éclairés par des observations comparatives bien suivies! Il y a une *union magnétique* qui étend ses bras sur tout le globe, et nous manquons d'une *association volcanique* qui serait plus facile et d'une égale importance.

P.-S. Dans ce moment, j'apprends qu'à Smyrne il y a eu, le 25 du mois passé, un terrible tremblement de terre, dont la direction a été du nord-ouest au sud-est. Cette coïncidence de direction et le rapprochement du temps avec celui arrivé en Toscane, est un fait bien remarquable.

NOTE

Sur l'action réciproque des métaux et de l'acide sulfurique concentré;

Par M. E. MAUMENÉ.

(Présenté à l'Académie des Sciences le 7 septembre 1846.)

Les réactions de l'acide sulfurique et des métaux ont été étudiées avec beaucoup de soin par les plus habiles chimistes, et les conclusions tirées des travaux relatifs à cet important sujet sont considérées comme absolues, non-seulement à cause du talent des auteurs, mais surtout en raison de la simplicité des formules qui les représentent.

Par exemple, on admet dans tous les traités, que l'acide sulfurique concentré, soumis à l'action des métaux à une douce chaleur, dégage de l'acide sulfureux, oxyde ces métaux et les transforme en sulfates neutres et purs. Voici comment s'exprime M. le baron Thenard, à la page 103 du second volume de son excellent ouvrage :

« Tous les métaux, excepté douze, opèrent la décomposition de l'acide sulfurique concentré à la température de 100 à 200 degrés.... Il se forme un sulfate et du gaz acide sulfureux; par conséquent, l'acide sulfurique se partage en deux parties : la première cède une portion de son oxygène au métal et passe à l'état d'acide sulfureux, et la seconde se combine avec l'oxyde métallique formé.... »

Cette réaction s'exprime, d'une manière générale, par la formule suivante :

$$M + 2SO^3 = MO, SO^3 + SO^2;$$

et, je le répète, la simplicité de cette formule, sa conformité parfaite avec les affinités les mieux établies, les plus énergiques, ne semblent pas permettre d'en contester l'exactitude.

Cependant les faits ne sont pas aussi simples que la théorie, dans quelques cas au moins, et leur complication devient alors vraiment surprenante. Ainsi, lorsqu'on chauffe le cuivre et l'acide sulfurique, il se forme, comme toujours,

du sulfate et de l'acide sulfureux; mais il se produit en même temps une matière noire, pulvérulente, absolument semblable, par son aspect, à de l'oxyde de cuivre pur.

Ce fait est bien connu de tous les chimistes, et M. Barruel fils, qui a examiné cette substance, l'a considérée comme du sulfure de cuivre (1).

J'ai eu l'occasion, il y a déjà deux années, de faire un grand nombre de préparations d'acide sulfureux au moyen du cuivre, et mon attention s'est naturellement portée sur ce sulfure accidentel. Il est résulté de mon examen, que la formation de ce composé n'est pas le résultat d'une action simple, et les faits que j'ai observés m'ont paru assez intéressants pour que je n'hésite pas à prier l'Académie d'en accueillir la communication.

Il est facile de reconnaître que le dépôt formé pendant l'action du cuivre et de l'acide sulfurique a d'abord une couleur brune assez claire; cette couleur se fonce ensuite de plus en plus et devient enfin tout à fait noire. L'analyse prouve en même temps que la substance éprouve un changement continuel de composition depuis le commencement jusqu'à la fin de l'expérience.

Au moment même où la décomposition de l'acide sulfurique s'annonce par le dégagement du gaz sulfureux, le liquide se trouble et laisse déposer une matière brune très-altérable à l'air, et qui n'est autre que du protosulfure de cuivre : il suffit, pour s'en convaincre, de délayer le mélange dans une grande quantité d'eau bien privée d'air, de jeter le liquide sur un filtre, d'opérer les lavages avec de l'eau bouillie et chaude dans une atmosphère d'acide carbonique, de faire sécher la substance dans le vide, et enfin de la soumettre à l'analyse. Voici les résultats :

I. $0^{gr},922$ de matière ont donné	0,891 d'oxyde de cuivre = 77,1.	
	0,037 de soufre libre	19,4 de soufre.
	1,029 de sulfate de baryte	

(1) *Journal de Pharmacie*, t. XX, p. 17.

II. $1^{gr},030$ d'un autre produit ont donné { 1,028 d'oxyde de cuivre = 79,7. 1,492 de sulfate de baryte = 20,0 de soufre.

Ces nombres s'accordent bien avec la formule

$$Cu^2S;$$

on a

	Calcul.		Expérience.	
			I.	II.
Cu^2	792	79,7	77,1	79,7
S	201	20,3	19,4	20,0
	993	100,0	96,5	99,7

Le protosulfure ainsi produit ne reste pas longtemps intact : de brun qu'il était, le dépôt devient noir, et si l'on arrête l'opération après le dégagement d'une certaine quantité d'acide sulfureux, pour recueillir le produit insoluble et le soumettre à l'analyse, on obtient des résultats très-divers, mais dont il est facile de caractériser la variation.

Le protosulfure, après sa formation, ne tarde pas à s'unir avec de l'oxyde de cuivre pour donner un composé

$$Cu^5S^2O = 2Cu^2S, CuO;$$

celui-ci perd ensuite 2 équivalents de cuivre, et devient

$$Cu^3S^2O = 2CuS, CuO.$$

Ce dernier se combine enfin avec l'oxyde de cuivre, de manière que le produit final est généralement formé de sulfure et d'oxyde de cuivre à équivalents égaux :

$$2CuS, CuO + CuO = 2(CuS, CuO).$$

On voit aisément qu'il n'est pas possible d'isoler à volonté un de ces trois corps avec une composition parfaitement nette ; c'est en préparant de nombreux produits dans des opérations suspendues après le dégagement du cinquième, du quart, etc., de l'acide sulfureux, et en soumettant tous ces produits à l'analyse, que j'ai pu constater et suivre, en quelque sorte pas à pas, ces modifications imprévues.

Ainsi, par exemple, en arrêtant l'opération après le dégagement du cinquième environ de l'acide sulfureux, j'ai trouvé les résultats suivants :

I. 2gr,299 de matière ont donné 2,259 d'oxyde de cuivre et 2,755 de sulfate de baryte.

II. 2gr,3835 d'une autre opération ont donné 2,336 d'oxyde de cuivre et 2,833 de sulfate de baryte.

III. 1gr,702 d'une autre opération ont donné 1,680 d'oxyde de cuivre et 1,995 de sulfate de baryte.

IV. 1gr,608 d'une autre opération ont donné 1,573 d'oxyde de cuivre, 0,030 de soufre et 1,763 de sulfate de baryte.

Un grand nombre d'autres analyses ont donné des résultats très-voisins de ceux que je viens d'indiquer; tous s'accordent avec la formule

$$Cu^5 S^2 O = Cu S . Cu O.$$

On a, en effet :

	Calcul.		Expériences. I.	II.	III.	IV.
Cu^5.........	1978	79,8	78,4	78,2	78,8	78,1
S^2..........	402	16,2	16,5	16,4	16,2	17,0
O..........	100	4,0	"	"	"	"
	2480	100,0				

Ainsi, le protosulfure de cuivre peut former, comme le bisulfure, une véritable combinaison avec le bioxyde. On sait, par les expériences de M. Pelouze (1), que le bisulfure donne avec le bioxyde un composé 5 CuS, CuO, et même que les deux corps peuvent s'unir en d'autres proportions. Ici le protosulfure forme un composé qui correspond à l'oxyde $Cu^5O^3 = 2 Cu^2O, CuO$, que nous avons fait connaître, ~~M. Favre~~ et moi, dans une Note présentée à l'Académie le 8 avril 1844.

Lorsqu'on pousse l'opération jusqu'au point de dégager près des deux tiers de l'acide sulfureux, le dépôt se trouve à peu près formé de l'oxysulfure $Cu^3 S^2 O = 2 Cu S, CuO$. J'ai obtenu les résultats qui suivent :

I. 1gr,932 de matière ont donné 1,704 d'oxyde de cuivre et 3,262 de sulfate de baryte.

II. 2gr,031 d'une autre préparation ont donné 1,796 d'oxyde de cuivre, 0,052 de soufre et 3,008 de sulfate de baryte.

III. 1gr,318 d'une autre préparation ont donné 1,175 d'oxyde de cuivre et 2,131 de sulfate de baryte.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*; 3e série, t. XVII, p. 394.

On déduit de ces nombres :

	Calcul.		Expériences.		
			I.	II.	III.
Cu^2........	1187	70,28	70,4	70,6	71,2
S^2.........	402	23,80	23,3	23,0	22,3
O..........	100	5,92	"	"	"
	1689	100,00			

Le cuivre est un peu plus fort et le soufre plus faible qu'il ne faut d'après la formule ; cela ne doit point étonner, car le produit antérieur Cu^5S^3O contient plus de cuivre (79,8) et moins de soufre (16,2), et il en est de même du composé suivant.

Ce produit final a presque toujours présenté la composition exacte de l'oxysulfure Cu^2SO ; j'ai obtenu :

I. 2gr,060 de matière ont donné 1,849 d'oxyde de cuivre et 2,822 de sulfate de baryte.

II. 1gr,835 d'une autre préparation ont donné 1,664 d'oxyde de cuivre, 0,051 de soufre et 2,091 de sulfate de baryte.

III. 2gr,926 d'une autre préparation ont donné 2,637 d'oxyde de cuivre et 4,072 de sulfate de baryte.

IV. 2gr,000 d'une autre préparation ont donné 1,811 d'oxyde de cuivre, 0,048 de soufre et 2,363 de sulfate de baryte.

V. 1gr,627 d'une autre préparation ont donné 1,474 d'oxyde de cuivre, 0,029 de soufre et 2,007 de sulfate de baryte.

VI. 1gr,404 d'une autre préparation ont donné 1,270 d'oxyde de cuivre et 1,923 de sulfate de baryte.

VII. 1gr,888 d'une autre préparation ont donné 1,705 d'oxyde de cuivre et 2,600 de sulfate de baryte.

Ces nombres s'accordent bien avec la formule

$$Cu^2SO = CuS, CuO;$$

on a :

	Calcul.		Expériences.						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Cu^2..	792	72,43	71,6	72,4	71,9	72,3	72,3	72,2	72,1
S....	201	18,41	18,9	18,5	19,2	18,7	18,8	18,9	19,0
O....	100	9,16	"	"	"	"	"	"	"
	1093	100,00							

Je dois dire que toutes ces analyses ont été faites tantôt

en oxydant la matière au moyen de l'acide azotique concentré fumant, tantôt en la décomposant par le chlore sec. En faisant usage de l'acide azotique, il faut avoir soin d'évaporer à siccité, puis de faire agir l'acide chlorhydrique, afin de ne pas laisser subsister d'azotate. La détermination de l'acide sulfurique serait très-pénible sans cette précaution.

La formation du protosulfure, et par suite des oxysulfures dont je viens de signaler l'existence, n'a jamais lieu sur une grande échelle. Voici les nombres qui représentent la quantité relative de ce produit :

$7^{gr},925$ de cuivre pur traités par 24,5 d'acide sulfurique concentré pur, ont laissé 0,203 d'oxysulfure et 0,845 de cuivre non attaqué.

$0^{gr},203$ d'oxysulfure contiennent à peu près 0,145 de cuivre. Le cuivre, converti en sulfate, est égal à

$$7,925 - (0,145 + 0,845),$$

et, par conséquent,

$$7,925 - 0,990 = 6,935.$$

Ainsi, la quantité du cuivre qui passe à l'état de sulfate est à la quantité du cuivre contenu dans l'oxysulfure, comme 6,935 est à 145, c'est-à-dire environ comme 50 est à 1.

Dans un grand nombre d'expériences, pour ne pas dire dans toutes, il reste du cuivre inattaqué; mais l'on évite aisément la présence du cuivre libre dans l'oxysulfure en ayant soin de fondre le métal et de le jeter dans l'eau pour le réduire en fragments et rendre la séparation de l'oxysulfure exacte et facile. La fusion a d'ailleurs l'avantage de faire disparaître la majeure partie d'une matière insoluble dans les acides dont les planures renferment toujours une quantité plus ou moins grande. Cette matière se concentre pendant l'opération dans l'oxysulfure, et son poids s'élève quelquefois à un vingtième du poids de ce dernier. Dans un grand nombre d'analyses, j'ai été obligé de tenir

compte de ce résidu, que je n'ai pas mentionné dans les détails.

L'action singulière du cuivre et de l'acide sulfurique n'est pas la seule que les métaux puissent nous offrir. Le plomb peut aussi la produire et d'une manière au moins aussi marquée. Lorsqu'on chauffe le métal et l'acide, il se forme un dépôt de sulfate fortement coloré en gris par la présence du sulfure ou de l'oxysulfure de plomb. Je n'ai pas analysé le mélange; je me contente d'en déposer un échantillon sur le bureau de l'Académie.

Le bismuth, l'étain, l'antimoine, l'arsenic, ne m'ont pas offert trace de sulfure; mais, vers la fin des opérations, on observe toujours une petite quantité de soufre qui se condense dans le col du ballon.

Je n'ai pas observé l'action de l'acide sulfurique sur une quantité d'argent un peu considérable; en opérant avec 2 grammes de métal très-pur, il ne m'a pas semblé qu'il y eût trace de sulfure.

Comment peut-on expliquer la formation du sulfure de cuivre, et, par suite, celle des oxysulfures? Je crois qu'elle résulte uniquement de la grande affinité du soufre et des métaux. Au premier moment de l'opération, une petite quantité de l'acide sulfurique est décomposée par le métal, qui lui enlève à la fois son oxygène et son soufre. Il se forme 3 équivalents de bioxyde et 1 équivalent de protosulfure. La majeure partie de l'acide est en même temps décomposée, conformément à la formule générale, c'est-à-dire en produisant du sulfate pur et l'acide sulfureux.

Le protosulfure subit ensuite les modifications successives que j'ai représentées par des formules, et il serait, je crois, difficile de rattacher la formation de ces produits vraiment accidentels, à une cause plus cachée, par exemple à une de ces transformations moléculaires qui sont presque aussitôt suivies d'une décomposition complète.

En terminant, je ferai remarquer que la tendance du

sulfure et de l'oxyde de cuivre à former des oxysulfures, explique les difficultés singulières qu'on éprouve dans l'industrie pour le grillage des *mattes,* lorsqu'on veut convertir en oxyde les sulfures d'où l'on extrait le métal.

RAPPORT

Fait à l'Académie des Sciences, sur un appareil construit par M. RUHMKORFF, pour faciliter l'exhibition des phénomènes optiques produits par les corps transparents, lorsqu'ils sont placés entre les pôles contraires d'un aimant d'une grande puissance.

(*Commissaires,* MM. Pouillet, Babinet, Biot *rapporteur.*)

Depuis que les remarquables phénomènes optiques découverts par M. Faraday ont été annoncés au monde savant, beaucoup de physiciens auraient voulu les étudier; mais très-peu se sont trouvé avoir des appareils assez puissants, ou assez bien disposés, pour pouvoir seulement les reproduire. M. Ruhmkorff, qui fabrique, avec une grande habileté, les instruments d'électromagnétisme, s'est proposé de satisfaire à ce nouveau besoin de la physique. Pour cela, il a construit deux sortes d'appareils : l'un, destiné aux recherches de précision, susceptible d'une grande énergie, muni de toutes les pièces nécessaires pour modifier les forces, varier les distances et mesurer les effets; le second, plus simple, et d'un prix plus modique, ayant seulement pour but de manifester avec facilité les phénomènes dans les cours d'enseignement général. C'est ce dernier que M. Ruhmkorff vous a présenté. Mais tous deux sont établis sur les mêmes principes, également judicieux; de sorte qu'en décrivant celui qu'il vous a soumis, nous n'aurons que peu de détails à ajouter pour faire connaître l'autre que nous avons vu dans ses ateliers, et qui,

par sa destination scientifique, intéressera plus spécialement l'Académie.

Dans celui que nous avons eu à examiner, le corps de l'instrument est formé par une barre de fer doux ayant en épaisseur 1 centimètre, en longueur 22. Elle est repliée en équerre à ses deux extrémités, auxquelles s'appliquent perpendiculairement, par un fort serrage, les bases de deux cylindres de même métal, dirigés en regard l'un de l'autre, suivant un même axe rectiligne. Chacun d'eux a 3 centimètres de diamètre et 9 de longueur, en sorte qu'il reste un petit intervalle entre les bouts par lesquels ils se rapprochent. Un trou cylindrique, dont le diamètre est de 1 centimètre, est percé dans leur axe commun, et se prolonge à travers les branches de l'équerre métallique auxquelles ils sont fixés; ce qui laisse passer librement la lumière dans cette direction. Ces cylindres sont destinés à devenir la partie spécialement active de l'électro-aimant. Pour cela, des fils de cuivre recouverts de soie, ayant 2 millimètres de diamètre et 100 mètres de longueur, sont enroulés autour de chacun d'eux en spires de même sens : un des bouts, l'intérieur, soudé à leur surface; l'autre, extérieur aux spires, restant libre. Lorsque ces bouts libres sont mis en communication, par un contact intime, avec les pôles dissemblables d'une pile voltaïque, la décharge se transmet d'abord à travers toute la longueur de chaque fil; de là elle passe au cylindre où ce fil aboutit; et l'arc de communication se complète par la substance continue de la barre métallique qui porte les deux cylindres. Or, d'après la grande découverte de M. OErsted, complétée par les recherches ultérieures, toute la ligne qui constitue ce circuit acquiert ainsi, instantanément, l'état magnétique, dans un sens transverse à chaque élément rectiligne de sa longueur; et les résultantes de cette action, dirigées suivant les tangentes extérieures de chaque section diamétrale, s'*exercent, au dehors* de tous ces éléments, suivant une

direction continûment révolutive, d'un bout à l'autre de l'arc communiquant. D'après cela, dans les éléments intérieurs du contour des spires qui enveloppent chaque cylindre, il se développe des résultantes parallèles à son axe. Mais la polarité magnétique de ces forces se trouve tournée, sur chaque cylindre, en sens opposé. Donc, en agissant par influence sur le magnétisme naturel de ces cylindres, formés de fer très-doux, elles en font des aimants instantanés ayant des pôles de noms contraires, dans les extrémités par lesquelles ils se regardent (1). C'est entre ces pôles qu'il faut placer les substances que l'on veut soumettre à leur action, pour qu'elle s'y exerce sous les conditions mécaniques les plus favorables aux expériences de M. Faraday, comme il l'a lui-même spécifié. M. Ruhmkorff s'est conformé à cette prescription dans l'appareil qu'il vous a présenté, et que nous remettons sous vos yeux. Les substances solides disposées en plaques, les liquides contenus dans des anneaux fermés par des glaces minces, se placent dans des montures circulaires, ayant une queue cylindrique qu'on insère dans une ouverture de même diamètre, percée au milieu de l'intervalle des cylindres. Elles se trouvent toujours ainsi convenablement interposées, en un moment. Deux prismes de Nichol sont ajustés extérieurement aux deux bouts des cylindres, dans des montures métalliques centrées sur leur axe, où l'on peut les

---

(1) D'autres résultantes, analogues à celles-là, se développent en chaque point du contour des fils, parallèlement à leurs tangentes transversales. Mais la composition de celles-ci est beaucoup plus complexe; et elles doivent, au moins partiellement, s'entre-détruire dans les portions contiguës des spires, où les éléments du même fil se regardent par des pans opposés. Nous n'avons considéré ici que les résultantes qui ont le plus d'efficacité pour donner aux cylindres l'état magnétique, dans le sens longitudinal, parce que ce sont celles dont le concours est le plus évident, et le plus aisé à concevoir. Nous ne prétendons aucunement assigner, même par présomption, la part des unes et des autres, dans la production des effets optiques découverts par M. Faraday. (*Note du Rapporteur.*)

tourner, pour éteindre, par leur croisement, la lumière d'une lampe placée sur leur prolongement, et que l'antérieur polarise en un sens fixe. On opérerait de même sur la lumière des nuées, ou du soleil, introduite dans l'axe des cylindres par un réflecteur. Quand on veut imprimer à tout le système l'état magnétique, on met les fils qui sortent des pôles de la pile voltaïque, en communication, par un fort serrage, avec des pièces de métal dans lesquelles les bouts libres des spires sont fixés ; et un mode d'ajustement, connu des physiciens sous le nom de *commutateur*, permet d'échanger à volonté les pôles auxquels chaque spire se trouve ainsi communiquer immédiatement. Par cet échange, les plans de polarisation du faisceau lumineux, transmis à travers les plaques interposées, éprouvent des déviations qui sont dirigées, au gré de l'observateur, vers sa droite ou vers sa gauche, comme l'a dit M. Faraday, et dans les circonstances qu'il a indiquées. Ce sens se reconnaît par le mouvement de rotation, vers la droite ou vers la gauche, qu'il faut donner au prisme analyseur, pour éteindre de nouveau la lumière qui a reparu dans l'axe des cylindres, sous l'influence de l'aimantation ; ou pour l'amener à son minimum d'intensité, lorsque la trop grande dispersion de ces plans ne permet pas d'obtenir l'extinction sensiblement complète de tout le faisceau, dans une même position du prisme analyseur. Alors, si le faisceau était blanc, dans son incidence, les images qu'on observe, avant et après ce minimum, paraissent colorées.

Nous avons vu fonctionner cet appareil. Le magnétisme lui était communiqué par une pile à auges de 50 éléments, d'une force très-ordinaire, comme on en a aujourd'hui dans les cabinets de physique de tous nos colléges. Les effets optiques opérés par les plaques, soit solides, soit liquides, ont été très-distinctement visibles, quoique trop faibles pour admettre une mesure angulaire exacte des déviations. Un simple trait, marqué sur le contour du prisme ocu-

laire, montre seulement le sens dans lequel elles s'opèrent, après qu'on a tourné ce prisme pour produire l'extinction du faisceau transmis. M. Ruhmkorff a judicieusement réservé l'addition d'un cercle divisé pour son grand appareil destiné à des recherches précises, ne voulant pas compliquer celui-ci sans utilité. Tel qu'il est, il fait voir les phénomènes tout aussi bien qu'on les a obtenus, dans l'origine, avec des piles voltaïques très-puissantes, appliquées à des électro-aimants de grandes dimensions. Il pourrait même servir à en donner l'exhibition simultanée dans les cours publics, en rassemblant le faisceau transmis au moyen d'un appareil de projection; mais peut-être faudrait-il, pour ce but, agrandir l'ouverture des prismes polariseurs.

Ces avantages sont dus à divers détails de construction, très-conformes aux indications théoriques, et qui, sous ce point de vue, méritent d'être mentionnés. Le premier que nous signalerons consiste dans la proximité donnée aux pôles de noms contraires, par lesquels les cylindres aimantés se regardent, ce qui accroît l'énergie de leur action sur les substances transparentes qu'on interpose. A la vérité, cela exige qu'on emploie ces substances en plaques de peu d'épaisseur, que l'on ne peut pas tourner en des sens divers, pour voir comment l'intensité des effets optiques varie avec cette dimension. Mais l'expérience prouve que cette intensité s'affaiblit en proportion plus rapide, par l'éloignement mutuel des aimants, qu'elle ne s'accroît par l'augmentation des épaisseurs; de sorte que cette dernière particularité devait être sacrifiée à l'autre dans un appareil d'une énergie restreinte. Le grand appareil de M. Ruhmkorff admettait plus convenablement ces variations de distance; et la barre de fer doux qui établit la communication entre les cylindres devenus magnétiques porte alors une division linéaire pour mesurer leur écartement. Mais cette possibilité de déplacement entraîne une autre conséquence que *M. Ruhmkorff* a également constatée. C'est que le serrage

par lequel les supports des cylindres mobiles s'attachent à la barre communiquante, dans chaque position qu'on leur donne, ne produit jamais une communication aussi parfaite que la continuité du métal même; d'où résulte un affaiblissement inévitable du magnétisme communiqué, par une même pile, aux mêmes cylindres; et la transmission devient bien plus difficile, ou presque nulle, pour peu que les surfaces communiquantes se trouvent séparées par la moindre couche d'oxyde, ou par de petites parcelles de poussière non métalliques. Il ne fallait donc pas s'exposer à de pareils inconvénients dans un appareil de peu de force, dont les effets auraient pu facilement s'en trouver affaiblis jusqu'à devenir insensibles. Cette dernière particularité, comme aussi le désavantage relatif de l'écartemen des surfaces polaires des cylindres, résultent avec évidence de ce que l'énergie des actions magnétiques décroît plus rapidement que la simple distance, surtout dans leurs résultantes complexes; mais il faut savoir gré à un artiste d'être parvenu, par sa seule pratique, à suivre si bien les indications de la théorie.

Nous avons remarqué encore un autre détail qui s'accorde également avec elles, et qui semble devoir produire de très-bons effets. Lorsqu'on forme des aimants artificiels avec des barres d'acier apposées en faisceau, Coulomb a prescrit de mettre les extrémités polaires de ces barres en saillie graduée, de sorte que les plus centrales soient les plus saillantes. Cette disposition a évidemment pour but, et pour conséquence, de rassembler, vers l'axe du système, les résultantes des actions latérales. Elle doit donc s'appliquer, avec un avantage du même genre, aux cylindres de fer doux, lorsqu'ils s'aimantent sous l'influence des spires qui les enveloppent. Car les actions de ces spires s'exerçant avec une énergie décroissante sur les fibres longitudinales des cylindres qui en sont les plus distantes, on devra favoriser leur réunion en résultantes centrales, si

l'on donne aux bouts polaires de ces cylindres la forme de cônes tronqués, plus ou moins saillants, au delà des spires. C'est ce qu'a fait M. Ruhmkorff; mais l'expérience seule pourra lui apprendre le degré d'ouverture qu'il convient le mieux de donner à ces bouts coniques, dans chaque appareil, selon la grosseur des cylindres et l'épaisseur totale des spires dont ils sont enveloppés.

Il a porté des soins non moins judicieux dans le choix du fer dont les appareils sont formés; dans la détermination des rapports les plus favorables à établir entre la grosseur des cylindres, les épaisseurs des couches spirales, et les diamètres des fils dont elles sont formées. La pratique seule peut, jusqu'à présent, servir pour découvrir, et fixer avec quelque sûreté, des relations aussi complexes; mais la science abstraite doit applaudir à l'artiste qui les cherche, parce qu'elle s'enrichira de ses résultats.

Nous croyons que l'appareil présenté par M. Ruhmkorff est très-bien approprié au but pour lequel il l'a construit, et nous proposons à l'Académie de lui accorder son approbation.

Les conclusions de ce Rapport ont été adoptées.

SUR DEUX MÉTÉORES EXTRAORDINAIRES;

PAR M. ÉLIE WARTMANN.

(Extrait de la *Bibliothèque universelle de Genève,* juin 1846.)

J'ai observé, dans le trimestre qui va finir, deux phénomènes météorologiques que je crois très-rares. Le premier est *un arc-en-ciel extraordinaire*, qui s'est montré le 25 avril dernier, pendant l'éclipse partielle de soleil. J'étais à Paudex, petit village sur les bords du lac de Genève, à trois quarts de lieue à l'est de Lausanne. Le ciel, nuageux dans la matinée, s'était éclairci après midi. Seule, une bande

de cumulo-strati peu élevés s'était arrêtée sur la croupe du Jura, à l'occident, où, voilant à moitié le soleil, elle en recevait un éclat doré presque insoutenable à l'œil et qui empêchait d'étudier l'aspect de l'astre. Vers cinq heures on aperçut un double iris présentant les arcs intérieur et extérieur habituels, le premier accompagné de six bandes surnuméraires extérieures, rose, vert, rose, vert, rougeâtre, verdâtre pâle. A ce moment il ne pleuvait pas entre le soleil et mon œil, et la surface du lac était unie comme un miroir; mais une forte averse inondait les rochers de Meillerie, situés sur la rive opposée, et en voilait les sommets les plus élevés. Peu à peu le nimbus s'éloigna au sud-sud-ouest. Je me retournai du côté du soleil; puis, quelques minutes après, ayant voulu examiner de nouveau l'arc-en-ciel, je ne trouvai plus de bandes secondaires, ni les deux arcs concentriques dont j'ai parlé. Une colonne brillant des couleurs les plus vives s'était établie sur le lac, qui semblait la continuer dans son sein. Cette colonne avait le violet du côté du soleil et une *largeur double* de celle de l'arc intérieur ordinaire. Elle s'élevait, en se cintrant, jusqu'à une hauteur approximative de 9 à 10 degrés; puis elle se bifurquait en deux arcs désormais distincts, et qui laissaient entre eux un espace obscur semblable à un angle sphérique de 6 degrés d'ouverture environ. (Je n'avais avec moi aucun instrument, et je ne donne ces estimations que comme imparfaites.) L'arc inférieur était l'intérieur ordinaire; il était plus brillant et plus développé que le supérieur, qui se fondait peu à peu dans la lumière générale et avait aussi le rouge en dehors. A la limite de la large bande à laquelle les deux arcs partiels prenaient naissance, les couleurs scintillaient d'une manière si chatoyante, qu'il était impossible de préciser l'endroit où s'effectuait le partage des teintes entre les deux arcs. Le développement de ces diverses phases commença à $5^h 45^m$; la dernière dura 8 à 10 minutes, et tout s'évanouit *quelques instants* avant le coucher du soleil.

M. Frédéric Chavannes, instituteur de mathématiques au gymnase de Lausanne et membre de la Société des Sciences naturelles de la même ville, a été témoin de ce phénomène et s'accorde à le décrire comme je viens d'essayer de le faire. Cet arc extraordinaire excentrique provient-il d'un second point éclairant placé à la même hauteur que le soleil, ou d'une bande nuageuse très-resplendissante? Je crois plutôt qu'il est produit par la réflexion des rayons lumineux à la surface du lac. Cette circonstance, en diminuant leur intensité, a dû faire disparaître toute trace d'arc extérieur. La petite hauteur de l'arc excentrique au-dessus de l'ordinaire s'expliquerait, dans cette hypothèse, par le peu de distance de l'astre à l'horizon. Enfin on peut rapprocher l'apparence dont j'ai parlé, d'autres iris qui ont été remarqués dans des conditions analogues, tels que celui du 10 août 1665, observé par le chanoine Étienne sur les bords de l'Eure, près de Chartres; celui du 17 août 1698, qui fut étudié par Halley, à Chester, dans le voisinage de la Dee; celui du 8 août 1743, si bien décrit par Celsius, qui en fut témoin à Husbi, en Dalécarlie, sur la rive gauche de la Dale, etc. Tous ces météores et celui du 25 avril se sont produits entre 6 et 7 heures du soir. Mais il reste toujours à rendre compte de la coloration spectrale très-régulière de la partie commune aux deux arcs. Qu'elle fût plus brillante que le reste, c'est ce qu'explique la superposition des rayons réfractés par rapport à l'observateur; mais comment les deux spectres partiels se sont-ils étalés de manière à n'en constituer qu'une de largeur double?

Le second phénomène météorologique s'est montré dans toute sa beauté le samedi 30 mai dernier. La bise avait soufflé toute la journée, et aucune vapeur n'altérait la parfaite limpidité du ciel. La lune était âgée de cinq jours seulement. Peu après le coucher du soleil, je remarquai et montrai à diverses personnes qui étaient avec moi, une *bande* très-lumineuse et de ce rouge foncé dont les nuages

se teignent quelquefois à l'occident. Elle était unique, verticale et haute d'environ 35 degrés. Elle n'offrait aucune apparence de divergence ; au contraire, ses côtés, exactement parallèles, étaient à 1° 30′ ou 2 degrés de distance. Elle s'appuyait sur la croupe parfaitement définie du Jura, près de l'endroit où le soleil s'était couché. Depuis cette limite inférieure, son éclat restait sensiblement constant (en réalité, il diminuait avec la hauteur, mais la diminution d'éclairement de l'atmosphère compensait cet amoindrissement de visibilité) jusqu'à une élévation de 25 degrés environ au-dessus de l'horizon ; plus haut la teinte rouge s'affaiblissait rapidement et finissait par se perdre dans le bleu du ciel, sans qu'on pût déterminer exactement cette limite supérieure. Il était $7^h 45^m$ très-exactement lorsque je fis cette observation ; le soleil avait disparu depuis 8 à 10 minutes. Peut-être la bande existait-elle quelques instants avant que je l'aperçusse. Elle a continué à se montrer pendant plus de 45 minutes en se déplaçant vers le nord, comme le faisait le soleil, mais sans cesser de *paraître* verticale, sans s'incliner d'une manière appréciable sur l'horizon ; seulement elle diminuait progressivement d'éclat, et par conséquent de longueur. Ce phénomène était d'une majesté remarquable, et a frappé d'admiration un grand nombre de personnes. Le docteur H*** le désignant à son fils : « Voilà, lui dit-il, la colonne de feu qui brillait de nuit sur le camp des Israélites ! » A Aigle, à l'est de Lausanne, on a cru que le chef lieu était dévoré par l'incendie. D'après un relevé rapide de la polaire, j'ai trouvé que cette lueur était à 50 degrés ouest du méridien géographique. Sa dépendance du soleil, son éloignement du méridien magnétique, l'absence de perturbations anormales dans le magnétomètre écartent toute idée d'une aurore boréale. D'autre part, le parallélisme bien décidé et sur une étendue de 35 degrés de ses bords latéraux sort ce phénomène de la classe des rayons crépusculaires ordinaires. Il se distingue de ceux dont M. L.-A. Necker a

fait une étude spéciale, par son apparition dès le coucher du soleil, par l'absence de bandes obscures à sa droite et à sa gauche, par ses dimensions gigantesques; enfin par son caractère de largeur constante et de solitude. Si le point de vue duquel il fut observé lui enleva l'apparence illusoire de divergence des rayons crépusculaires, il paraît nécessaire de rattacher sa production à des causes autres que les nuées auxquelles le savant géologue et minéralogiste attribue l'origine commune de ces rayons.

Le lendemain, 31 mai, cette même lueur s'est montrée, mais très-faible. Le ciel, quoique beau, n'avait pas la rare transparence de la veille. Le soleil disparut à $7^h 25^m$ environ; la bande se montra vers $8^h 10^m$, à 7 degrés plus au nord que le point du couchant, et parcourut environ 2 degrés en 5 minutes. Divers renseignements qui me sont parvenus s'accordent à faire remonter jusqu'au milieu d'avril dernier la première apparition de ce phénomène. On signale le 21 mai, jour où le météore se montra pendant une heure et demie. Le 23, le ciel était très-pur, l'air calme, le météore moins brillant que l'avant-veille; il se dessina tout à coup à l'horizon à $7^h 15^m$ et ne disparut qu'à $8^h 35^m$. Enfin le 28, la bise était forte, des nuages floconneux s'apercevaient autour de la bande lumineuse qui dura jusqu'à $8^h 42^m$. Ce qui paraît certain, c'est qu'elle s'est toujours montrée unique, verticale et à bords parallèles.

SUR UN NOUVEAU SYSTÈME DE FORAGE;

PAR M. FAUVELLE.

En 1833 j'assistais au forage d'un puits artésien à Rivesaltes; l'eau était trouvée et jaillissait avec abondance. On allait procéder au tubage, et, pour cela, on élargissait le trou de sonde du haut en bas; je fus frappé de voir qu'il ne *fallait plus* remonter la sonde pour se débarrasser des dé-

blais, et que l'eau venant du fond remontait, sous forme liquide, toute la terre que l'outil perforateur détachait des parois. Je dis alors à mon ami Bassal : Voilà un fait bien remarquable et bien facile à imiter ; si, au moyen d'une sonde creuse, on injectait de l'eau dans le trou à mesure que l'on descend, l'eau, en remontant, entraînerait tous les déblais. Tel est le point d'où je suis parti pour établir un nouveau système de forage.

L'appareil se compose d'une sonde creuse formée de tubes vissés bout à bout ; l'extrémité inférieure de la sonde est armée d'un outil perforateur, approprié aux terrains qu'il s'agit d'attaquer. Le diamètre de cet outil est plus grand que le diamètre des tubes, afin de réserver autour de ceux-ci un espace annulaire par lequel l'eau et les déblais puissent remonter. L'extrémité supérieure de la même sonde est en communication avec une pompe foulante au moyen de tubes articulés qui suivent le mouvement descendant de la sonde sur une longueur de quelques mètres.

La sonde est animée d'un mouvement de rotation au moyen de tourne-à-gauche, ou de percussion par un treuil à déclic.

La chèvre et le treuil pour monter, descendre et soutenir la sonde, ne présentent rien de particulier.

Lorsqu'on veut faire agir la sonde, on commence toujours par mettre la pompe en mouvement. On injecte jusqu'au fond du trou, et par l'intérieur de la sonde, une colonne d'eau qui, en remontant dans l'espace annulaire compris entre la sonde et les parois du trou, établit le courant ascensionnel qui doit entraîner les déblais ; on fait alors agir la sonde comme une sonde ordinaire, et, à mesure qu'il y a une partie de terre détachée par l'outil, elle est à l'instant entraînée dans le courant ascensionnel.

Il résulte de cette marche que les déblais étant constamment enlevés par l'eau, on n'a plus besoin de remonter la sonde *pour s'en débarrasser*, ce qui est une bien grande éco-

nomie de temps. Un avantage aussi précieux, pour le moins, c'est que l'outil perforateur n'est jamais engorgé par les terres, qu'il agit toujours sans entraves sur le terrain à percer; ce qui diminue de plus des neuf dixièmes la difficulté du forage. Si l'on ajoute à cela que l'expérience prouve que les éboulements sont nuls dans des terrains où la sonde ordinaire en détermine toujours; que la sonde agit à 100 mètres avec autant de facilité qu'à 10 mètres, et que cette sonde, par cela même qu'elle est creuse, présente plus de résistance à la torsion qu'une sonde pleine à volume égal, et autant de résistance à la traction, on aura énuméré ses principaux avantages.

Ils sont d'ailleurs constatés par le forage que je viens de faire, à Perpignan, sur la place Saint-Dominique. Ce forage, commencé le 1er juillet, était terminé le 23 par la rencontre de l'eau jaillissante à une profondeur de 170 mètres. Si de ces vingt-trois journées (de dix heures de travail) on défalque trois dimanches et six journées perdues, il restera quatorze journées ou cent quarante heures de travail réel, ce qui représente plus de 1 mètre de forage à l'heure. C'est plus de dix fois le travail d'une sonde ordinaire.

Dans le système que je viens de décrire, on voit que l'injection de l'eau a lieu par l'intérieur de la sonde; l'expérience m'a fait reconnaître que, lorsqu'il s'agit de rencontrer des graviers ou des pierres d'un certain volume, il valait mieux injecter l'eau par le trou et la faire remonter par la sonde. La vitesse plus grande qu'il est possible d'imprimer à l'eau, et le calibre plus exact de l'intérieur du tube, permettent de remonter tous les corps qui peuvent se trouver au fond du puits, et que la manœuvre ordinaire ne pourrait pas attaquer avec avantage. J'ai remonté, par ce moyen, des cailloux de 6 centimètres de longueur sur 3 centimètres de grosseur.

L'idée de faire remonter l'eau par l'intérieur de la sonde offre un moyen facile de forer au-dessous d'une nappe d'eau

jaillissante sans avoir besoin de pompe; il suffira de fermer hermétiquement l'orifice du puits, de manière à laisser libre le jeu de la sonde, et à ce que l'eau jaillissante soit forcée d'aller toujours chercher le bas du tube pour trouver une issue : elle y entraînera et ramènera au jour tous les déblais.

Si l'on ajoute à tout cela la possibilité de faire en bois la tige creuse de la sonde, et de l'équilibrer de manière à ce qu'elle ne pèse pas plus que l'eau dans laquelle elle doit se mouvoir, le problème du sondage, à des profondeurs de 1 000 mètres et plus, paraîtra résolu.

Lettre de M. A. LEVOL à Messieurs les Rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique.

Paris, 18 septembre 1846.

Dans l'intéressant Mémoire que M. Barral vient de publier dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVIII, page 5, sur la précipitation de l'or à l'état métallique, se trouve cité inexactement le procédé que j'ai publié pour dorer l'argent. L'erreur vient de ce que M. Barral en a copié la description dans le *Traité d'Électrochimie*, au lieu de recourir à la Note originale insérée dans le *Journal de Pharmacie*, et cette erreur consiste dans la prescription irréfléchie de verser le chlorure d'or dans le sulfocyanure de potassium jusqu'à disparition du précipité, tandis que c'est évidemment l'inverse qu'il faut faire pour obtenir le sulfocyanure d'or et de potassium, lequel dore l'argent comme je l'ai annoncé; mais ce même sel additionné de chlorure d'or devient tout à fait impropre à la dorure; il est donc extrêmement important d'opérer comme je l'ai prescrit.

Je vous serais, Messieurs, très-reconnaissant, si vous vouliez bien admettre cette rectification dans les *Annales*, afin d'empêcher qu'une pareille erreur de rédaction, qui réduit à néant le procédé ainsi rapporté, puisse davantage *se propager*.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — SEPTEMBRE 1846.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim		
1	760,07	+18,1		759,49	+21,1		759,47	+19,1		760,32	+18,3		+22,1	+13,9	Couvert..............	N. assez fort
2	760,53	+17,1		759,88	+19,7		759,22	+22,5		760,42	+19,6		+22,9	+16,3	Couvert..............	N. E.
3	760,80	+18,0		760,17	+22,4		759,38	+24,3		760,00	+19,1		+24,7	+14,3	Beau..............	N. E.
4	759,80	+17,3		758,70	+23,4		757,95	+25,2		757,91	+21,4		+25,2	+13,6	Très-beau............	E. N. E.
5	758,24	+20,6		757,45	+25,4		756,73	+26,7		756,82	+21,9		+27,2	+15,7	Quelq. légers nuages.	E.
6	756,32	+19,2		756,23	+22,2		755,26	+24,9		755,16	+20,0		+25,0	+17,5	Couvert..............	E.
7	755,86	+19,1		755,30	+24,0		754,77	+25,2		754,86	+20,0		+26,0	+16,4	Beau.................	S. S. O.
8	755,89	+21,3		756,05	+24,7		755,53	+25,1		757,19	+20,8		+25,3	+16,2	Beau.................	E.
9	758,27	+22,0		758,06	+24,4		757,88	+24,2		760,03	+19,5		+26,0	+16,7	Nuageux..............	O. S. O.
10	762,94	+18,5		762,59	+20,0		761,95	+23,9		762,98	+21,6		+24,1	+16,5	Beau.................	N. E.
11	764,66	+19,1		764,19	+22,6		762,84	+26,3		763,32	+22,1		+26,3	+17,6	Beau.................	N. N. E.
12	763,68	+20,3		763,21	+24,6		762,27	+25,6		763,06	+19,9		+25,7	+16,8	Très-beau	N. E.
13	762,84	+16,4		761,98	+19,3		760,74	+19,9		760,74	+16,4		+20,0	+14,3	Très-nuageux.........	N. E.
14	761,41	+16,4		764,07	+18,9		760,95	+19,8		761,96	+16,1		+20,0	+12,8	Beau.................	N. E.
15	763,36	+15,7		752,67	+19,4		761,83	+20,5		762,50	+17,9		+20,6	+ 9,2	Beau.................	N.
16	763,15	+17,9		762,66	+20,5		761,39	+21,9		761,37	+15,7		+22,0	+11,0	Nuageux..............	N. E.
17	759,31	+19,2		757,93	+22,4		755,94	+23,6		754,83	+17,4		+24,1	+12,0	Nuageux..............	S. E.
18	752,55	+17,4		751,88	+22,5		751,76	+23,0		751,41	+16,8		+23,2	+12,0	Vaporeux.............	N. E.
19	750,76	+15,8		749,44	+20,0		747,69	+22,0		746,41	+17,2		+22,2	+11,0	Beau.................	E. N. E.
20	742,43	+18,0		741,98	+23,4		742,05	+19,3		742,65	+17,6		+23,4	+10,8	Très-voilé...........	S. S. O.
21	746,43	+18,8		746,34	+21,7		746,00	+21,2		746,48	+16,7		+22,1	+14,8	Nuageux..............	S.
22	747,81	+15,4		748,45	+18,5		748,32	+19,4		749,46	+15,0		+19,9	+14,9	Couvert..............	E. S. E.
23	748,42	+16,8		747,88	+17,5		746,72	+19,8		746,11	+15,5		+19,8	+14,0	Pluie................	S. S. O
24	748,11	+17,5		749,23	+18,4		749,41	+19,6		751,56	+12,8		+19,7	+14,0	Nuageux..............	S. O.
25	753,91	+15,0		754,17	+18,6		753,89	+18,2		755,29	+12,7		+19,2	+11,4	Nuageux	O. S. O
26	754,59	+15,4		754,37	+19,1		754,00	+19,4		754,44	+13,9		+20,2	+10,5	Nuageux..............	S. S. O.
27	755,53	+16,2		754,17	+17,5		755,01	+15,8		754,39	+13,6		+18,4	+11,6	Pluie................	S. O.
28	749,54	+13,7		748,00	+14,7		746,76	+13,8		747,57	+11,6		+14,9	+11,9	Pluie................	S. S. O.
29	747,05	+10,5		746,41	+13,3		745,24	+14,3		745,37	+11,3		+14,6	+ 8,2	Quelques éclaircies..	S. S. O.
30	748,62	+12,8		749,45	+15,8		760,01	+17,4		753,23	+10,3		+16,6	+ 6,0	Nuageux..............	N. O.
1	758,87	+19,1		758,39	+22,7		757,81	+24,1		758,57	+20,2		+24,9	+15,7	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	758,49	+17,6		757,70	+21,4		756,75	+22,2		756,83	+17,7		+22,7	+12,7	... Moy. du 11 au 20	Cour. 6,690
3	750,00	+15,2		749,85	+17,5		749,34	+17,9		750,39	+13,3		+18,5	+11,7	... Moy. du 21 au 30	Terr. 5,998
	755,76	+17,3		755,31	+20,5		754,70	+21,4		755,26	+17,1		+22,1	+13,4	... Moyenne du mois...... + 17°,7	

RECHERCHES CHIMIQUES
SUR LE MERCURE ET SUR LES CONSTITUTIONS SALINES;

PAR M. E. MILLON.

Les indications qui sont consignées dans ce travail se rattachent principalement au mercure; elles composent une révision patiente des parties les plus élémentaires de l'histoire chimique de ce métal. Je m'y suis appliqué avec le désir d'être correct jusque dans les moindres détails. Quelquefois ces détails seront très-minutieux; c'est un reproche qu'on pourra leur faire, je le sais, et que je n'ai pourtant pas craint d'encourir. Il m'a semblé, en effet, qu'après la découverte et l'étude des faits considérables qui depuis près d'un siècle ont marqué l'avénement de la chimie moderne, on en venait forcément aux phénomènes moindres, c'est-à-dire à ceux qui sont d'une recherche plus pénible et d'une traduction plus délicate, mais qui, en se multipliant, feront sentir leur importance générale, et réagiront vivement sur l'ensemble actuel de nos connaissances chimiques.

Cette pensée a présidé à la première partie de mon travail; dans la seconde partie, je me suis surtout occupé de la constitution des sels, et des sels basiques en particulier.

L'étude des iodates m'avait fait soupçonner depuis plusieurs années des principes nouveaux dans le mode de combinaison des oxydes; l'analyse des sels de magnésie était venue me confirmer dans mon idée, et dès le moment où j'ai publié ce dernier travail, je n'ai pas craint de formuler quelques règles générales sur la constitution des acides, des bases et des sels. J'ai senti néanmoins que les faits de cet ordre avaient besoin de se reproduire et de s'appliquer surtout à quelque sujet classique, qui ferait mieux ressortir la valeur des *principes dont* j'étais frappé.

Les composés mercuriels m'ont paru mériter la préférence.

Ils fournissent à la thérapeutique de précieuses ressources, et depuis plusieurs siècles, l'histoire du mercure et de ses dérivés figure au premier rang des notions médicales et pharmaceutiques. Malgré cette place importante, que de formules discordantes sont encore assignées à ses combinaisons! quelle constitution bizarre dans des séries entières, dans les produits ammonio-mercuriels par exemple! Enfin, comme tous les chimistes qui ont eu lieu de revenir souvent, dans le laboratoire, à l'examen des combinaisons mercurielles, j'avais remarqué des variations extrêmes au milieu de circonstances simples en apparence. C'était là une difficulté et un attrait de plus.

Malgré les dimensions de ce travail, je suis loin d'avoir réalisé une complète révision des composés que forme le mercure. La plupart des lacunes n'échapperont pas, mais il en est quelques-unes moins évidentes peut-être, que je prendrai soin de signaler, dans l'espoir de les voir plus tôt comblées. Déjà M. Lefort a donné sur les protosels de mercure un Mémoire apprécié des chimistes qui ont le goût des travaux utiles et consciencieux; M. Roucher a consigné des remarques délicates sur la production des oxydochlorures. Ces résultats, qui s'obtenaient près de moi, dans le laboratoire du Val-de-Grâce, m'ont éclairé souvent dans l'examen des composés mercuriels dont la multiplicité était fort embarrassante. Cette assistance a eu, pour quelques parties de mon travail, le caractère d'une véritable collaboration.

J'ai dû partager les matières en plusieurs paragraphes, qui seront disposés dans l'ordre suivant :

1°. Distillation et purification du mercure;

2°. Dosage du métal et détermination de son équivalent;

3°. Bioxyde de mercure;

4°. Sels de bioxyde;

5°. Oxydochlorures et dispositions singulières de l'affinité du bichlorure de mercure;

6°. Bases et sels ammonio-mercuriels;

7°. Produits formés par le bichlorure de mercure et l'ammoniaque caustique;

8°. Formule générale des composés mercuriels, et constitution des bases polyatomiques.

I. — *Distillation et purification du mercure.*

Lorsqu'on distille le mercure, on reconnaît que la volatilisation se fait avec plus de lenteur au moment où les dernières portions de métal se rendent dans le récipient. Si l'on recueille séparément le mercure qui a distillé au début et celui qui a distillé à la fin, on constate sans peine, dans ces deux portions, une inégale volatilité.

J'ai mis à part le premier et le dernier kilogramme provenant d'une masse de 50 kilogrammes de mercure; chacun de ces deux kilogrammes a été redistillé, puis soumis à l'épreuve que je vais décrire.

J'ai fait choix de quatre petites cornues sensiblement pareilles, qui pouvaient contenir 100 grammes de mercure, lorsqu'elles étaient à demi pleines. Les quatre cornues chargées chacune de 100 grammes de mercure ont été plongées dans un même bain d'alliage en fusion. La chaleur du bain a été ensuite élevée jusqu'à ce que le mercure des cornues fût en ébullition. Le mercure distillé se condensait dans le col, était recueilli, puis pesé. Les quatre cornues ne débitaient pas autant l'une que l'autre; mais, en mettant de côté celles qui s'écartaient le plus, il a été facile d'en conserver deux qui, soumises à l'épreuve précédente, fournissaient une quantité de mercure sensiblement égale. Ainsi, dans trois opérations suivies parallèlement avec ces deux cornues, que je désignerai

par les lettres A et B, j'ai obtenu de 100 grammes de mercure :

Première opération.

		Durant le même temps, dans le meme bain.
		gr
Cornue A.	Mercure distillé........	48,5
Cornue B.	Mercure distillé........	47,5

Deuxième opération.

Cornue A.	Mercure distillé........	69,0
Cornue B.	Mercure distillé	63,0

Troisième opération.

Cornue A.	Mercure distillé........	66,0
Cornue B.	Mercure distillé........	64,0

Il est à remarquer que, dans ces trois expériences, la cornue A a toujours débité un peu plus que la cornue B. C'est une circonstance dont j'ai tenu compte dans les expériences suivantes.

Voici maintenant les différences constatées en soumettant, comparativement à l'épreuve du bain d'alliage, du mercure qui provenait du premier et du dernier kilogramme retirés de la distillation de 50 kilogrammes de métal.

La cornue A, qui débite le plus, a reçu le mercure recueilli à la fin de la distillation; la cornue B a reçu le mercure recueilli au commencement.

Première opération.

	Mercure distillé durant le même temps, dans le même bain.
	gr
Cornue A, contenant 100 grammes de métal....	19,0
Cornue B, contenant 100 grammes de métal.....	49,0

Seconde opération.

Cornue A, contenant 100 grammes de métal.....	15,7
Cornue B, contenant 100 grammes de métal.....	41,5

Il faut avoir soin, dans ces distillations comparatives, de modérer la température du bain d'alliage, dès que le *mercure* commence à tapisser le dôme de la cornue.

Du mercure affecté d'une manière aussi marquée dans son mode de distillation devait offrir quelque différence dans son degré de pureté; mais j'ai vainement cherché à constater cette différence par des réactifs. Le mercure du premier et celui du dernier kilogramme se sont comportés de la même façon, dans tous les essais que j'ai tentés.

J'ai songé alors à rechercher si l'addition des métaux étrangers en quantité assez petite pour échapper à l'analyse ne pourrait pas changer la volatilisation du mercure.

L'expérience m'a fourni des résultats très-dignes d'intérêt. Il suffit, en effet, d'un millième ou d'un dix-millième de métal étranger, pour que le mercure soumis à la distillation parallèle des deux cornues présente les différences les plus caractéristiques.

Un dix-millième de plomb ajouté au mercure arrête presque entièrement sa distillation.

Dans ces expériences comparatives, j'ai toujours eu soin d'introduire dans la cornue A, légèrement accélératrice, le mercure qui distillait plus difficilement.

Je consigne ici les nombres fournis après l'addition du plomb.

Première opération.

	Mercure distillé durant le même temps, et dans le même bain.
	gr
Cornue A, contenant 100 grammes de mercure additionné de $\frac{1}{10000}$ de plomb....	5,0
Cornue B, même quantité de mercure sans addition de plomb.................	67,0

Deuxième opération.

Cornue A, contenant 100 grammes de mercure additionné de $\frac{1}{1000}$ de plomb.....	2,0
Cornue B, même quantité de mercure sans addition de plomb.................	55,0

Le zinc a été substitué au plomb, toujours dans la proportion d'un millième, ou d'un dix-millième; l'influence s'est exercée dans le même sens.

Voici les nombres obtenus :

Première opération.

	Mercure distillé durant le même temp[redacted] et dans le même bai[redacted]
	gr
Cornue A, contenant 100 grammes de mercure additionné de $\frac{1}{10000}$ de zinc.......	6,5
Cornue B, même quantité de mercure sans addition de zinc..................	57,0

Seconde opération.

Cornue A, contenant 100 grammes de mercure additionné de $\frac{1}{1000}$ de zinc...... .	2,0
Cornue B, même quantité de mercure sans addition de zinc..................	37,5

Plusieurs métaux n'ont pas sensiblement influencé la distillation du mercure ; de ce nombre sont l'or, l'iridium, l'argent, le cuivre, l'étain, le nickel, le cadmium et l'arsenic.

Le platine a exercé une action inverse de celle du plomb et du zinc ; il accélère la distillation, mais moins que le zinc et le plomb ne la retardent. On en peut juger par deux expériences.

Première opération.

	Mercure distillé durant le même temps, et dans le même bain.
	gr
Cornue B, contenant 100 grammes de mercure avec addition de $\frac{1}{10000}$ de platine..	89,5
Cornue A, même quantité de mercure sans addition de platine...............	70,0

Seconde opération.

Cornue B, contenant 100 grammes de mercure avec addition de $\frac{1}{10000}$ de platine.	86,0
Cornue A, même quantité de mercure sans addition de platine................	70,0

Pour obtenir cette accélération, il faut avoir soin de faire digérer le platine avec le mercure durant un jour ou deux à une température de 50 à 80 degrés. Sans cette précaution, le platine n'apporte pas un changement notable à la distillation. Lorsque le mercure a reçu cette petite

quantité de platine sensiblement dissoute, il se modifie dans quelques-unes de ses propriétés. Il se soulève en bulles dans le flacon où on l'agite presque comme ferait une eau légèrement albumineuse. Il adhère si fortement au verre par la chaleur, qu'il l'étame au moins aussi bien que les alliages de bismuth indiqués pour cet objet. Cette couche miroitante se détruit par le refroidissement ; mais je suis convaincu que cette première adhésion faciliterait l'étamage par le mercure, tel qu'on le pratique encore généralement ; et la petite quantité de platine nécessaire n'élèverait pas beaucoup le prix du mercure. Enfin ce mercure platinisé ne forme plus une surface convexe dans les flacons où on le conserve ; et si on le recouvre d'eau, la couche d'eau inférieure et la couche supérieure du mercure se touchent par une surface plane.

Ainsi, des quantités extrêmement petites exercent, sur certaines qualités de mercure, des influences très-notables : il suffit d'un peu de plomb pour l'affecter dans sa volatilité autant que le graphite modifie la cohésion du fer lorsqu'il le convertit en acier. Cette influence des petites quantités métalliques se développera, sans doute, dans les directions les plus diverses. C'est un fait qui intéresse au plus haut point les chimistes praticiens, et dont les industries ne doivent pas manquer de prendre note.

Purification du mercure. — Quant à la purification du mercure, on peut la rendre complète en agitant d'abord assez longtemps le mercure du commerce avec de l'acide nitrique affaibli. Pour 1 kilogramme de métal, on emploie 50 grammes environ d'acide étendu de deux fois son volume d'eau. Le mercure, débarrassé du nitrate ainsi formé, est mis ensuite en ébullition avec de l'acide nitrique pur, employé cette fois en quantité suffisante pour dissoudre la plus grande partie du métal. 1 kilogramme de mercure peut être dissous aux neuf dixièmes ; 100 grammes environ doivent rester inattaqués. Le nitrate de mercure, obtenu dans ce second temps de l'opération, est réduit en oxyde

par la chaleur, et l'oxyde rouge est lui-même calciné dans une cornue de porcelaine, jusqu'à révivification du métal.

La première action de l'acide nitrique a pour objet d'attaquer les métaux les plus oxydables; dans la seconde addition d'acide nitrique, les métaux moins oxydables que le mercure doivent rester dans la partie métallique indissoute.

Comme le mercure, réduit par ce procédé, dissout une quantité notable d'oxyde, on enlève ce dernier en agitant avec de l'acide sulfurique; on lave ensuite à grande eau et l'on sèche le métal au-dessus de l'acide sulfurique, sous le récipient de la machine pneumatique.

C'est un mercure ainsi purifié que M. Regnault a employé dans sa troisième détermination de la densité.

Je ne quitterai pas cette exposition de quelques propriétés particulières du mercure métallique sans en rappeler une assez curieuse. Lorsqu'on introduit dans un flacon de verre du mercure métallique, et qu'on verse par-dessus une solution saline quelconque, chlorure de calcium, chlorhydrate d'ammoniaque, nitrate de potasse, etc., on divise toujours par l'agitation la masse du mercure en globules arrondis, qui restent assez longtemps séparés les uns des autres; mais ce qui frappe beaucoup, c'est que la dimension des globules, qui varie énormément, est toujours en rapport avec la nature de la solution aqueuse. Certaines dissolutions amènent de suite le mercure à un degré de division extrême; d'autres, au contraire, ne produisent que de très-gros globules, si prolongée que soit l'agitation; et le même effet se retrouve toujours avec la même solution. C'est à cette influence des solutions salines qu'est due, sans doute, la difficulté qu'on éprouve souvent à rassembler le mercure lorsqu'il a été réduit par voie humide. Lémery semble avoir eu ce phénomène en vue, lorsqu'il a écrit dans son *Traité de Chimie :* « Il y a apparence que les parties de ce métal » *sont toutes* solides, très-polies, de figure ronde; car,

quelque manière qu'on le divise sans addition, il paraît toujours en petites boules : si l'on y regarde même de bien près quand il se dissout dans l'eau-forte, on remarquera une infinité de petits corps ronds qui s'élèvent dans la liqueur en forme de fumée. »

I. — *Dosage du mercure et détermination de son équivalent.*

Les nombreux essais que j'ai tentés pour le dosage du mercure m'ont éloigné des différentes méthodes dans lesquelles ce métal se dose par la voie humide (1). Qu'il soit réduit, qu'il soit dosé à l'état de sulfure ou de protochlorure, on trouve, dans l'exécution de ces procédés, des inconvénients qu'il serait trop long de discuter. Il faut, avec chaque composé mercuriel, faire, pour ainsi dire, une étude nouvelle de ces différents moyens analytiques, qui ne sont même pas toujours applicables.

La réduction du mercure, par la voie sèche, offre, au contraire, une régularité parfaite; elle est bonne dans tous les cas, et s'exécute toujours avec une égale célérité. Je trouve, dans une Note de M. Soubeiran sur les oxydochlorures de mercure, la première idée de ce mode de dosage. Plus tard, M. Ettling et M. Bunsen en ont tiré parti : cette même méthode fait la base des moyens que MM. Erdmann et Marchand ont adoptés pour déterminer l'équivalent du mercure.

Je m'y suis également arrêté, après en avoir constaté l'emploi général en même temps que la précision : je me suis attaché seulement à la rendre aussi facile et expéditive que possible, sans lui rien ôter de sa sûreté.

La modification la plus importante consiste à réduire le composé mercuriel dans un courant d'hydrogène.

---

(1) M. Regnault m'a appris qu'il évitait les variations qu'on éprouve dans l'emploi du protochlorure d'étain, en condensant l'eau et le mercure qui distillent.

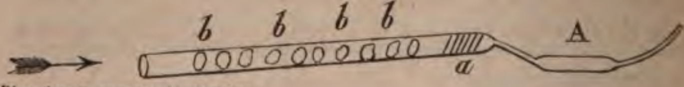
L'hydrogène est un des gaz dont le dégagement se fait avec le plus de régularité ; il facilite singulièrement la destruction de tous les composés mercuriels, et son courant continu provoque l'expulsion de l'eau et des différents produits qui accompagnent la destruction des composés mercuriels, en même temps qu'il aide à la condensation du mercure dans le renflement du tube où il doit être recueilli et pesé.

Il convient d'abord de dessécher et de purifier l'hydrogène. On dirige, pour cela, le gaz à travers deux tubes en U remplis de fragments de potasse caustique, et de là il se rend dans un tube de verre horizontal, rempli de grenailles de cuivre et chauffé au rouge. Ce moyen a été le plus efficace pour conserver au mercure retiré de l'analyse tout son brillant métallique. Cet éclat du métal se ternit si vite, qu'il fournit un des meilleurs indices pour constater la pureté de l'hydrogène ; et je crois que la succession de la potasse caustique et du cuivre chauffé au rouge peut être considérée comme une méthode très-sûre et très-commode pour purifier l'hydrogène.

Au sortir du tube de cuivre, l'hydrogène pénètre dans le tube contenant le produit mercuriel à analyser.

Ce tube doit être long de 35 à 40 centimètres et du calibre ordinaire des tubes à analyse organique. A une petite distance de son extrémité libre, ce tube a dû être étiré, puis effilé tout à fait à sa pointe, qui se relève en se courbant ; il présente ainsi une étendue de 8 à 10 centimètres comprise entre deux étranglements. On courbe légèrement le premier étranglement du tube, de manière à faire figurer à cette extrémité un coude arrondi où le mercure devra se condenser.

La figure ci-jointe donnera une idée exacte de cette disposition:



Direction du courant d'hydrogène

A, partie coudée où se rassemblera le mercure;
a, amiante;
b, *b*, *b*, *b*, chaux caustique ou cuivre métallique mélangés au composé mercuriel.

Pour effectuer l'analyse, la partie étranglée du tube est séparée de la longue portion par un peu d'amiante; on fait tomber sur cette amiante une colonne de chaux anhydre réduite en petits fragments dans une étendue de 15 à 20 centimètres. On introduit ensuite le composé mercuriel, dont la quantité peut varier de 1 à 4 grammes, soit en le versant directement sur la chaux, soit en le glissant dans une petite feuille de clinquant. On achève de remplir le tube avec de la chaux.

Dans l'analyse des nitrates de mercure, il faut remplacer la chaux par du cuivre métallique.

Le tube est alors couché sur une longue rigole de clinquant qui l'enveloppe à demi et laisse à découvert la partie supérieure du tube de verre, à travers lequel on voit ainsi la distillation du mercure. La rigole de clinquant est, elle-même, supportée par une grille à analyse organique. La partie coudée du tube sort de la grille et n'est point chauffée; l'autre extrémité reçoit le courant d'hydrogène. Dès que l'appareil est rempli par le gaz, on procède à l'application de la chaleur, comme s'il s'agissait d'une substance organique. Les charbons ardents sont insensiblement rapprochés du sel de mercure, et, lorsqu'ils sont à son voisinage, on en porte quelques-uns en arrière. On contribue ainsi à éviter la rétrocession du métal.

L'eau se montre la première dans la partie étranglée du tube qui est restée vide. On la chasse en chauffant légèrement, puis on laisse refroidir le verre. Le mercure ne tarde pas à se montrer à son tour, et se condense sans aucune difficulté. On sépare, à la fin de l'expérience, la partie étranglée du tube qui contient le mercure, en mouillant un peu

le tube échauffé. On pèse cette partie du tube, avec le mercure qu'elle renferme; on fait tomber ensuite le métal qu'on achève d'enlever avec un peu d'acide nitrique. On lave, on dessèche, on pèse de nouveau. La différence de ces deux pesées donne le poids du mercure.

Dans des expériences faites à blanc, 3 et 4 grammes de mercure métallique ont pu être chassés d'une extrémité à l'autre du tube chargé de cuivre et de chaux, et se sont retrouvés dans la portion étranglée, sans la moindre perte.

Quant aux analyses, elles se font bien plus rapidement qu'une combustion organique, et les résultats qu'elles fournissent, offrent une concordance remarquable.

Cette précision m'a engagé à tenter quelques expériences pour la détermination de l'équivalent du mercure.

Je suis parti du bichlorure de mercure. Ce sel avait été dissous dans l'éther, desséché, puis volatilisé dans un ballon bien sec. Les cristaux, déposés en longues aiguilles, étaient solubles, sans résidu, dans l'alcool et dans l'éther.

Deux déterminations ont été faites sur des quantités de substances assez faibles: je n'étais pas encore parvenu à en détruire de plus fortes dans l'appareil que j'ai décrit; mais, en doublant ses proportions et en mélangeant le bichlorure avec de la chaux et du carbonate de potasse, je suis parvenu à agir sans difficulté sur une quantité considérable de bichlorure de mercure.

Première analyse.

Poids du bichlorure.	Mercure obtenu.	En centièmes.
gr 1,217	gr 0,899	73,87

ce qui fait, pour l'équivalent 1251,36, en calculant l'équivalent du métal sur celui du chlore établi par M. Berzelius, 442,64.

Deuxième analyse.

Poids du bichlorure.	Mercure obtenu.	En centièmes.
gr 2,5785	gr 1,9035	73,81

Pour l'équivalent 1248,24.

Troisième analyse.

Poids du bichlorure.	Mercure obtenu.	En centièmes.
gr 19,398	gr 14,323	73,83

Pour l'équivalent 1249,24.

Quatrième analyse.

Poids du bichlorure.	Mercure obtenu.	En centièmes.
gr 21,401	gr 15,810	73,87

Pour l'équivalent 1251,67.

Ainsi ces quatre analyses, qui offrent entre elles une concordance que je désespérerais de rendre plus grande par l'expérience :

I.	73,87	pour 100 de mercure.
II.	73,81	
III.	73,83	
IV.	73,87	

ces quatre analyses fournissent pour l'équivalent :

I.	1251,36
II.	1248,24
III.	1249,24
IV.	1251,67
En moyenne.....	1250,12

MM. Erdmann et Marchand, en réduisant le mercure de l'oxyde par le charbon, ont obtenu les nombres suivants pour l'équivalent du mercure :

I.	1250,3
II.	1250,7
III.	1252,1
IV.	1251,1
V.	1250,6 (*)

(*) La moyenne des analyses de MM. Erdmann et Marchand donne, en centièmes, pour le mercure, 92,597.

Dans l'analyse de l'air par le mercure, Lavoisier a retiré 45 grains de précipité *per se*, et la décomposition de ces 45 grains par la chaleur lui a fourni 41 $\frac{1}{2}$ grains de mercure coulant. Si l'on calcule ces nombres en centièmes, on trouve que Lavoisier reconnaissait dans le bioxyde de mercure 92,22 pour 100 de mercure métallique.

En supprimant la troisième analyse, dans laquelle le graphite, employé à la place du charbon, ne paraît pas avoir réduit aussi bien, on a, pour moyenne, 1250,6.

J'ai calculé toutes les analyses, dans le courant de ce travail, sur le nombre 1250, qui est, comme on le voit, le multiple de l'hydrogène par 100.

III. — *Bioxyde de mercure.*

Le bioxyde de mercure offre plusieurs aspects.

Lorsqu'on envisage seulement la couleur, on reconnaît facilement qu'il est jaune ou rouge.

Oxyde jaune. — Il est jaune lorsqu'on l'obtient en versant une solution de bichlorure de mercure ou de sel de bioxyde dans une lessive de soude ou de potasse caustiques. Peu importe que les deux dissolutions se mélangent à chaud ou à froid, pourvu que la liqueur alcaline soit en excès. On produit encore de l'oxyde jaune, sans la moindre trace de carbonate mercuriel, lorsqu'on verse un grand excès de carbonate de soude ou de potasse bien neutre sur du bichlorure ou sur certains oxydochlorures de mercure.

L'oxyde jaune est toujours amorphe : il se présente au microscope sous forme de globulins arrondis, d'une ténuité extrême.

M. Schauffner a récemment indiqué un hydrate de bioxyde qui contiendrait jusqu'à 3 équivalents d'eau ; il m'a été impossible de le reproduire, tout en suivant les indications que fournit l'auteur de cette découverte.

Cette recherche m'a conduit à faire plusieurs analyses de l'oxyde jaune que je transcris.

Oxyde jaune préparé par le bichlorure et la potasse en excès à la température ordinaire : exposé au-dessus de l'acide sulfurique jusqu'à ce que son poids ne varie plus, et chauffé à +150 degrés, il perd une trace d'eau qui ne peut s'évaluer même en millièmes ; il ne laisse aucun résidu lorsqu'on le *décompose* par la chaleur :

Première analyse.

Oxyde jaune.	Mercure métallique.	En centièmes.
1,971 gr	1,821 gr	92,39

Seconde analyse.

Oxyde jaune.	Mercure métallique.	En centièmes.
4,9885 gr	4,613 gr	92,47

Le calcul donne 92,59.

Pensant que le refroidissement des liqueurs pourrait produire l'hydrate de M. Schauffner, la dissolution de bichlorure et celle de potasse caustique ont été refroidies au point d'être partiellement congelées. L'oxyde jaune a été lavé avec de l'eau à 0 degré; séché ensuite entre des feuilles de papier joseph, il a été exposé au-dessus de l'acide sulfurique jusqu'à ce que son poids restât fixe.

Poids de l'oxyde.	Mercure obtenu.	En centièmes.
1,848 gr	1,702 gr	92,09

L'hydrate ne se rencontre pas davantage parmi les modifications intéressantes que présente l'oxyde rouge de mercure.

Oxyde rouge. — On a considéré, jusqu'ici, que l'oxyde rouge s'obtenait constamment par la voie sèche, soit qu'il provînt de la calcination des nitrates et nitrites de mercure, soit qu'il fût obtenu par l'oxydation directe du métal. Mais ce même oxyde se prépare aussi par la voie humide, et, dans ce dernier cas, les caractères propres à l'oxyde rouge calciné s'y trouvent très-marqués, et la teinte rouge peut y être plus foncée que dans l'oxyde provenant de la calcination des nitrates.

On obtient l'oxyde rouge par voie humide, dans quatre circonstances différentes : 1° en décomposant l'acétate de bioxyde par des lavages prolongés, soit à chaud, soit à froid; 2° en lavant de même un nitrate triatomique blanc que je ferai connaître plus loin; 3° en traitant par les alcalis caustiques, ou par leurs carbonates, un oxydochlo-

rure brun $HgCl + 4HgO$; 4° en traitant de même un autre oxydochlorure noir qui a pour composition $HgCl + 2HgO$.

Cette propriété que possèdent les alcalis ou leurs carbonates de faire sortir d'un oxydochlorure mercuriel de l'oxyde rouge, tandis qu'un autre oxydochlorure de même formule fournit toujours de l'oxyde jaune, m'a permis de débrouiller un des points les plus obscurs de l'histoire des composés mercuriels, et d'établir, en même temps, un des cas les plus remarquables de l'isomérie minérale.

Dans la production de l'oxyde rouge aux dépens des oxydochlorures, on remarque que l'oxyde conserve invariablement la forme de l'oxydochlorure qui lui a donné naissance. Cette conservation des formes est un fait qui revient fréquemment dans l'examen des composés mercuriels. On peut dégager d'un oxydochlorure cristallin un oxyde de même aspect : cet oxyde se combinera à l'ammoniaque en conservant la même forme, et l'oxyde ammonio-mercuriel se prêtera à de nouvelles combinaisons, sans que l'arrangement physique de ses molécules paraisse détruit. Mais cette conservation ne s'observe jamais qu'en passant par l'oxyde rouge. Il existe certains oxydochlorures cristallisés qui, par l'action de la potasse, produisent de l'oxyde jaune : dans cette transformation, la paillette cristalline se brise aussitôt, et le microscope permet d'y reconnaître une désagrégation complète du type primitif.

Comme cette identité de l'oxyde rouge obtenu par voie humide me semblait essentielle à établir, j'ai fait une analyse de l'oxyde rouge provenant du nitrate, et une autre de l'oxyde provenant de l'acétate. Je me suis borné, pour les oxydes rouges provenant des oxydochlorures, à constater qu'ils ne contenaient plus trace de chlorure et se détruisaient, par la chaleur, en oxygène et en mercure métallique, sans fournir la moindre trace d'humidité (1).

---

(1) L'oxyde rouge obtenu du nitrate, par voie humide, a été décrit par *plusieurs* chimistes comme un nitrate surbasique.

Bioxyde de mercure obtenu en évaporant du nitrate de mercure à siccité, et reprenant le résidu par l'eau bouillante. L'oxyde est d'un rouge vif, plus foncé que l'oxyde provenant de la calcination du même nitrate : il est composé de grains oblongs, qui présentent un sillon médian et rappellent, au microscope, la forme d'un grain d'orge.

Poids de l'oxyde.	Mercure obtenu.	En centièmes.
1,662 gr	1,533 gr	92,23

Le bioxyde de mercure provenant de l'acétate de bioxyde décomposé par l'eau donne :

Poids de l'oxyde.	Mercure obtenu.	En centièmes.
1,343 gr	1,230 gr	91,58

Maintenant, quelle différence faut-il établir entre l'oxyde rouge et l'oxyde jaune de mercure? Peuvent-ils être réellement distingués par leur mode d'affinité? M. Pelouze avait cru trouver cette distinction dans l'action du chlore sur les deux oxydes ; mais M. Gay-Lussac, dans une discussion fort délicate des variations que peut présenter le fait principal, a montré que cette action inégale du chlore dépendait uniquement de l'inégale division des deux oxydes; et M. Jacquelain a reconnu, en outre, que le chlore n'offrait plus de différence lorsqu'on triturait le bioxyde cristallisé. M. Pelouze avait encore invoqué l'action différente de la chaleur : « La différence est telle, assurait-il, que si l'on » place ces deux oxydes dans le même bain d'alliage ou » plus commodément dans la moufle d'un fourneau de cou » pelle, à une température convenablement ménagée, » l'oxyde amorphe disparaît complétement, tandis qu'à » peine l'autre a commencé à se décomposer. » M. Gay-Lussac étudia cette décomposition comparative des deux oxydes par la chaleur, et conclut autrement que M. Pelouze. Au lieu de voir l'oxyde amorphe disparaître complétement, tandis que l'oxyde cristallisé commencerait à peine *à se décomposer*, il lui sembla que les deux décom-

positions étaient toujours très-voisines l'une de l'autre, et que la décomposition marchait seulement un peu plus rapidement pour l'oxyde amorphe que pour l'oxyde cristallisé.

Comme j'avais à cœur d'établir rigoureusement tous les faits qui pouvaient séparer l'oxyde cristallisé de l'oxyde amorphe, je repris l'expérience parallèle de M. Gay-Lussac, mais j'avais soin de peser, en outre, les deux tubes qui contenaient chaque oxyde, après les avoir tenus l'un et l'autre plongés dans un même bain d'alliage, durant un même temps. J'espérais rendre ainsi les différences appréciables par des nombres (1).

L'oxyde cristallin que j'ai employé était, comme celui de M. Gay-Lussac, du *précipité philosophique,* formé par l'oxydation directe du mercure. Le métal interposé qu'il retient ordinairement avait été chassé par la chaleur. Quant à l'oxyde jaune, il provenait du bichlorure décomposé par la potasse caustique. Les deux tubes qui contenaient les deux oxydes étaient sensiblement pareils, on les plongeait ensemble dans un bain d'alliage et ils étaient retirés simultanément, refroidis sous la même cloche, et portés ensuite sur la balance; ils ont été ainsi retirés et pesés trois fois.

Je me suis arrêté, dans la troisième phase de calcination, au moment où l'on n'apercevait plus dans le tube conte-

---

(1) La différence chimique de l'oxyde amorphe et de l'oxyde cristallisé se rattache à une des questions les plus neuves de la chimie. M. Gay-Lussac en déclare toute l'importance, mais il exige, avec beaucoup de raison, que les faits soient très-fidèlement et très-nettement établis. C'est le seul moyen d'apporter réellement la découverte de phénomènes nouveaux qui puissent diriger dans la recherche d'un ordre de phénomènes analogues.

Je suis convaincu que l'affinité peut offrir des dispositions particulières dans un même corps, suivant des états qu'on a confondus jusqu'ici, ou à la distinction desquels on n'attache aucun intérêt. J'ai déjà rassemblé sur ce point un certain nombre de faits parmi lesquels reviendront plusieurs composés mercuriels. Ceux-ci seront alors traités d'un point de vue tout *particulier,* que je ne voudrais pas aborder en ce moment d'une manièr *incidente.*

nant l'oxyde jaune que quelques traces d'oxyde indécomposé.

Tableau comparatif de la décomposition des deux oxydes.

	Oxyde rouge cristallisé.			Oxyde jaune amorphe.	
	Poids.			Poids.	
	3gr,331			3gr,649	
	En centièmes.			En centièmes.	
Première perte..	0,070	2,10	dans le même temps..	0,095	2,60
Deuxième perte.	0,085	2,60	dans le même temps..	0,089	2,50
Troisième perte.	0,083	2,64	dans le même temps..	0,077	2,25
	Perte totale...	7,14		Perte totale....	7,12

On voit que les nombres effacent toute différence entre la décomposition de l'oxyde amorphe et de l'oxyde cristallin; dans le même temps, et à la même température, les pertes d'oxygène sont semblables.

L'oxyde cristallin présente peut-être dans la première calcination une perte un peu moindre, mais cette réduction, plus prompte du côté de l'oxyde jaune, devrait être attribuée, si elle existe réellement, à quelques parcelles organiques dont il est difficile d'éviter la présence en recueillant et lavant un précipité. C'est un phénomène que j'ai toujours rencontré en étudiant l'action de la chaleur sur certains iodates.

Cette discussion montre, je pense, qu'on ne possédait pas, en réalité, de différences chimiquement appréciables entre l'oxyde jaune et l'oxyde rouge de mercure. Il en existe cependant, et de très-sensibles. Ces différences s'observent, soit dans les réactions directes de ces deux oxydes, soit dans la constitution des produits analogues qu'ils fournissent, soit, enfin, dans la nature des combinaisons d'où l'on parvient à les dégager.

Quant à l'oxyde rouge, il s'est toujours comporté de même, qu'il fût obtenu par la voie sèche ou par la voie humide.

Voici maintenant l'énumération succincte des différences.

Deux réactions *directes* sont fournies, l'une par l'acide

oxalique dissous dans l'eau, l'autre par une solution alcoolique de bichlorure de mercure.

L'acide oxalique, en dissolution aqueuse, attaque presque instantanément à froid l'oxyde jaune : lorsque celui-ci vient d'être précipité, il se convertit aussitôt en oxalate tout à fait blanc; mais si l'oxyde jaune a été desséché, l'action de l'acide oxalique est déjà moins prompte. Dans ce dernier cas, le bioxyde de mercure, dont la couleur jaune est assez intense, prend une teinte très-pâle et devient d'un blanc légèrement jaunâtre; par l'ébullition, la teinte jaune faiblit encore. L'oxyde rouge résiste, au contraire, à l'acide oxalique : il peut bouillir dans la même solution acide qui attaque si promptement l'oxyde jaune sans cesser d'être rouge.

Quant à la solution alcoolique de bichlorure de mercure, elle convertit l'oxyde jaune en oxydochlorure noir dès qu'on porte la liqueur à l'ébullition. L'oxyde rouge ne change pas d'aspect.

La constitution très-différente des deux chromates de mercure, qui prennent naissance lorsqu'on fait bouillir l'un ou l'autre oxyde avec une solution de bichromate de potasse tenue en grand excès, apporte une autre distinction bien remarquable. Fait-on bouillir l'oxyde jaune avec le bichromate de potasse, on obtient un chromate de mercure correspondant au turbith minéral : $CrO^3, 3HgO$. A-t-on employé, au contraire, de l'oxyde rouge, bien que le bichromate de potasse soit dans la même proportion que pour l'oxyde précédent; la composition du chromate mercuriel se représente par

$$CrO^3, 4HgO.$$

Ces deux sels seront plus loin décrits avec détail.

Je suis porté à croire que cette différence de constitution peut se reconnaître encore dans plusieurs composés mercuriels dérivant de l'un ou de l'autre oxyde; mais, ne l'ayant *constatée* que très-tard dans les chromates, je ne l'ai pas

étudiée dans d'autres combinaisons où elle se produit sans doute également.

J'ai déjà rencontré des faits analogues dans l'étude des iodates de cuivre, et c'est une disposition que je crois générale, parmi les oxydes, de donner avec des proportions constantes de métal et d'oxygène, des combinaisons très-variées; les circonstances qui président à la formation de l'oxyde ont fait prendre à ses molécules des arrangements différents. Il y a tel oxyde anhydre qui, agité avec un excès d'acide, ne change pas d'aspect et se sera combiné cependant en proportion bien définie. L'oxyde de cuivre calciné, noir, ne perd pas sa couleur foncée lorsqu'on l'agite avec une solution d'acide iodique. Il fixe pourtant 70 pour 100 de son poids en iode et en oxygène. Je suis convaincu que c'est le cas d'un grand nombre d'oxydes métalliques calcinés. Mis au contact de liqueurs acides, ils paraissent inaltérés, parce que leur teinte ou leur forme ne changent pas; mais il est presque certain qu'ils entrent alors dans des combinaisons que l'on reconnaîtra par un examen moins superficiel.

Je termine en indiquant le mode de décomposition de certains oxydochlorures de mercure isomères; ces oxydochlorures, qui ont même formule, mais qui diffèrent beaucoup l'un de l'autre, par la forme, la couleur, la densité, et certaines circonstances de production, donnent naissance, lorsqu'on les traite par la potasse caustique, tantôt à de l'oxyde rouge, tantôt à de l'oxyde jaune. Chaque état de l'oxyde possède ainsi des combinaisons qui lui correspondent. L'isomérie minérale se déclare ici avec une suite et une régularité parfaites. On peut dire qu'elle ne le cède en rien, dans sa fécondité, à l'isomérie organique.

J'ai insisté sur les motifs qu'on a de séparer les deux formes d'oxyde mercurique; je ne voudrais pas non plus dépasser le but. Entre deux états moléculaires aussi voisins, la ligne de démarcation sera facilement franchie. Une action très-*prolongée* de l'acide oxalique ou du bichlorure de

mercure convertira peu à peu l'oxyde rouge en oxalate blanc ou en oxydochlorure noir, et cette différence essentielle des deux oxydes sera pour ainsi dire effacée. Peut-être encore, en variant le mode de préparation du chromate de mercure, obtiendra-t-on un seul chromate et une seule formule. Mais c'est à cause même de cette liaison facile et de ce rapprochement continuel des faits, que je me suis efforcé de définir l'un et l'autre oxyde. Les limites délicates qui les séparent existent ailleurs, entre des composés moins souvent maniés par les chimistes que ceux du mercure. Pour les saisir, il faudra pareillement renouveler les comparaisons, multiplier les épreuves et les manipulations de toute nature.

IV. — *Sels de bioxyde de mercure.*

Comme cette revue des sels mercuriques serait interminable si l'on voulait la rendre complète, j'ai donné d'abord la préférence aux sels les plus usuels, puis à ceux qui contiennent un acide dont la série saline a été le plus étudiée. C'est ainsi que sont venues en premier lieu les combinaisons de l'acide nitrique et du bioxyde de mercure, et ensuite les composés que forment avec le même oxyde les acides acétique, oxalique, carbonique, chromique et iodique. Une Note de M. Lefort ne laissait rien à désirer sur la composition des sulfates.

Nitrates mercuriques. — On s'accorde à nier l'existence d'un nitrate de bioxyde de mercure solide dans lequel l'acide et la base seraient en rapport d'équivalents égaux. Cette combinaison existe cependant, et c'est une de celles qui se produisent le plus ordinairement lorsqu'on fait agir l'acide nitrique sur le bioxyde de mercure.

En somme, on obtient toujours très-facilement, en suivant les indications que je vais transcrire, quatre composés essentiellement différents, et qui se représentent tous par de l'acide nitrique, du bioxyde de mercure et de l'eau.

Les formules qui représentent ces composés sont, en laissant de côté toute disposition systématique :

1°. Nitrate sirupeux	$AzO^5 + HgO + 2HO$;
2°. Nitrate cristallisé en aiguilles......	$AzO^5 + HgO + \frac{HO}{2}$;
3°. Nitrate cristall. en lames rhomboïd.	$AzO^5 + 2HgO + HO$;
4°. Poudre blanche cristalline.........	$AzO^5 + 3HgO + HO$.

Ce dernier perd 1 équivalent d'eau par la chaleur et devient

$$AzO^5, 3HgO.$$

Nitrate liquide; nitrate bimercurique sirupeux.

$$AzO^5, 2HgO + AzO^5, 4HO, \text{ ou bien } AzO^5, HgO, 2HO.$$

Lorsqu'on dissout le bioxyde de mercure dans l'acide nitrique en excès, et qu'on évapore à un feu doux, on obtient une liqueur sirupeuse, acide, qui, exposée au-dessus de la chaux ou de l'acide sulfurique et recouverte ensuite d'une cloche, laisse déposer, au bout d'un temps variable, des cristaux volumineux. Si cette exposition dure plusieurs mois, la liqueur se recouvre de croûtes cristallines, qui peuvent devenir assez abondantes pour que tout le liquide disparaisse. Quelle que soit la durée de cette exposition au-dessus de la chaux ou de l'acide sulfurique, la liqueur sirupeuse qu'on sépare des cristaux ou des croûtes offre une composition constante en azote et en mercure.

On obtient le même produit en faisant réagir l'acide nitrique en excès sur le mercure et en évaporant de même.

Cinq dosages de mercure, obtenus avec autant de nitrates sirupeux d'origine différente, ont donné, comme variations maximum pour le mercure, de 55,82 à 57,29 pour 100.

Trois dosages d'azote ont varié de 7,45 à 7,67 pour 100.

En admettant que le sel renferme AzO^5, HgO, 2HO, la composition s'exprime par

		En centièmes
Az.........	177	7,87
Hg.........	1250	55,50
O^8.........	600	36,63
2HO.......	225	
	2252	100,00

Voici les nombres fournis par l'expérience.

1°. Nitrate sirupeux, décanté après la formation des premiers cristaux :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1,931 gr	1,078 gr	55,82

Dosage de l'azote.

Nitrate sirupeux.	Azote (correction faite).	En centièmes.
1,520 gr	0,1165 gr	7,66

2°. Nitrate sirupeux, séparé après formation de cristaux plus abondants :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1,716 gr	0,963 gr	56,11

3°. Autre nitrate sirupeux, séparé après formation des premiers cristaux :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1,653 gr	0,9285 gr	56,10

Dosage de l'azote.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
2,074 gr	0,159 gr	7,67

4°. Nitrate sirupeux, séparé après formation des croûtes cristallines :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
4,566 gr	0,881 gr	56,89

5°. Autre nitrate sirupeux, séparé après formation des croûtes cristallines :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1,672 gr	0,958 gr	57,29

Dosage de l'azote.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 1,705	gr 0,127	7,45

Il est probable que le nitrate sirupeux dissout une petite quantité de nitrate cristallin, et comme ce dernier renferme une proportion de mercure plus forte, il élèverait un peu celle que la formule précédente attribue au nitrate sirupeux.

Peut-être, aussi, les nombres fournis par l'expérience n'expriment-ils que la dissolution du nitrate cristallin dans un nitrate liquide très-hydraté. L'expérience ne fournit pas facilement le moyen de prononcer. J'ai pourtant eu lieu d'observer, dans un cas, que du nitrate sirupeux, enfermé dans un flacon, s'était pris, après plusieurs mois, en une masse parfaitement solide.

Ce dernier fait résoudrait la question en faveur d'un composé défini et éloignerait toute idée de dissolution; il tendrait aussi à faire admettre un état liquide et un état solide pour le même composé.

Nitrate bimercurique acide, cristallisé, déliquescent :

$$AzO^5, 2HgO + AzO + AzO^5, HO, \quad \text{ou bien} \quad AzO^5, HgO, \frac{HO}{2}.$$

Ce sel, dont on ne paraît pas avoir soupçonné l'existence jusqu'ici, se forme : 1° lorsqu'on abandonne le nitrate sirupeux dans une atmosphère close, au-dessus de l'acide sulfurique ou de la chaux : c'est lui qui constitue les cristaux volumineux et les croûtes cristallines précédemment indiqués ; 2° lorsqu'on verse du nitrate sirupeux dans de l'acide nitrique fumant et au maximum de concentration : il se fait, dans ce dernier cas, une bouillie cristalline qu'il faut placer sur une brique ou sur de la porcelaine dégourdie, au-dessus de l'acide sulfurique, en employant toutes les précautions nécessaires à la préparation des acides sulfoiodiques.

Ce nitrate est déliquescent, et, d'un autre côté, il tend à perdre de l'acide nitrique, lorsqu'on le tient longtemps au-dessus de l'acide sulfurique. Aussi ne trouve-t-on une composition parfaitement constante que dans les cristaux volumineux qu'on sépare du nitrate sirupeux. Les croûtes cristallines donnent une proportion de mercure un peu forte, et cette proportion s'élève aussi dans le nitrate formé au sein de l'acide nitrique fumant, lorsque ce sel est abandonné dans son atmosphère close, durant plusieurs mois.

On peut prendre une idée exacte de ces modifications légères par les nombres qui suivent :

	Composition théorique.	En centièmes.
Az	177	8,50
Hg	1250	60,00
O^6	600	31,50
$\frac{HO}{2}$	56	
	2083	100,00

Cristaux déposés du nitrate sirupeux :

Première analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 2,210	gr 1,327	60,04

Seconde analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 2,187	gr 1,320	60,30

Dosage de l'azote.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 1,427	gr 0,119	8,33

Nitrate cristallisé obtenu en versant le nitrate sirupeux dans l'acide nitrique fumant, recueilli sur de la porcelaine dégourdie, et exposé, durant huit jours, dans une atmosphère close, au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique :

Première analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,9895	gr 1,202	60,91

Seconde analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1gr,4165	0gr,857	60,50

Dosage de l'azote.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
1gr,749	0gr,145	8,30

Le même sel que ci-dessus, abandonné, durant plusieurs mois, dans son atmosphère close et sèche, a donné :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1gr,810	1gr,1305	62,40

Et beaucoup plus tard encore .

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1gr,117	0gr,706	63,20

Une analyse des croûtes cristallines formées au-dessus du nitrate sirupeux a fourni :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1gr,772	1gr,1095	62,60

Nitrate bimercurique monohydraté :

$$AzO^5, HO + 2HgO.$$

Ce sel n'est pas aussi déliquescent que celui qui précède : il se présente, ordinairement, sous forme d'aiguilles qui s'humectent légèrement lorsqu'elles sont recouvertes d'un peu de nitrate acide, mais qui restent ensuite sensiblement inaltérées au contact de l'air. On l'obtient toujours sûrement, en faisant dissoudre, jusqu'à refus, du bioxyde de mercure dans de l'acide nitrique à $4\frac{1}{2}$ équivalents d'eau, étendu de son volume d'eau; on sature à chaud, et le sel cristallise par le repos prolongé de la liqueur. Si l'acide nitrique n'est pas additionné d'eau, le sel est toujours mélangé d'une petite quantité de nitrate acide; j'ai même obtenu dans un cas un nitrate de composition intermédiaire,

qui aurait eu pour formule :

$$2\,AzO^6,\ 3\,HgO + HO.$$

Le nitrate biatomique se produit encore lorsqu'on introduit du bioxyde de mercure jaune, récemment précipité, dans du nitrate sirupeux en excès, et qu'on prolonge le contact durant plusieurs mois, en agitant de temps à autre.

La composition théorique de ce sel s'exprime par

		En centièmes.
Az.........	177,0	5,08
Hg^2........	2500,0	71,64
O^7.........	700,0	23,28
HO........	112,5	
		100,00

Nitrate obtenu en dissolvant, à saturation, du bioxyde de mercure dans de l'acide nitrique, à $4\frac{1}{2}$ équivalents d'eau, et étendu de son volume d'eau :

Première analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,498	gr 1,073	71,62

Dosage de l'azote.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 2,406	gr 0,1205	5,00

Nitrate obtenu en mettant du bioxyde de mercure jaune au contact d'un excès de nitrate sirupeux durant cinquante jours :

Deuxième analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 3,186	gr 2,266	71,12

Troisième analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,934	gr 1,374	71,04

En employant de l'acide nitrique à $4\frac{1}{2}$ équivalents d'eau, non affaibli, les cristaux se sont humectés au contact de

l'air, et la proportion de mercure a été sensiblement plus faible, ainsi que le prouvent les deux analyses suivantes :

Première analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
2,310 gr	1,624 gr	70,30

Seconde analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1,648 gr	1,156 gr	70,14

Nitrate trimercurique monohydraté :

$AzO^5, HO + 3HgO$. Le même sel déshydraté, $AzO^5, 3HgO$.

Les trois nitrates précédemment décrits sont décomposés par l'eau ; et lorsque celle-ci n'est point aiguisée par de l'acide nitrique, il se forme un produit blanc (1), insoluble, qui résiste quelque temps aux lavages par l'eau froide ; celle-ci ne tarde pas cependant à faire prendre à la poudre blanche une teinte rosée, qui se fonce de plus en plus jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du bioxyde rouge de mercure. Cette décomposition est beaucoup plus rapide par l'eau bouillante.

Cette poudre blanche a offert la même composition dans trois préparations successives : on l'obtient très-abondamment en chauffant tous les nitrates de bioxyde jusqu'à ce qu'ils se prennent en une masse blanche que l'on pulvérise et qu'on lave sept ou huit fois à l'eau froide.

La composition théorique indiquée plus haut renferme :

		En centièmes.
Az.........	177,0	3,66
3Hg.......	3750,0	77,48
8O........	800,0	16,53
HO........	112,5	2,33
	4839,5	100,00

(1) Le turbith nitreux, ou nitrate jaune basique, est un nitrate mixte, renfermant du nitrate de protoxyde ; les lavages à l'eau ne le décomposent pas, lorsqu'il est en proportion bien définie.

[illegible] analyse.

[illegible]	[illegible]re.	En centièmes.
[illegible]	[illegible]8	77,24

[illegible] analyse.

[illegible]	Mercure.	En centièmes.
[illegible]	gr 1,193	77,77

Dosage de l'azote.

[illegible]	Azote (correction faite).	En centièmes.
[illegible]	gr 0,0894	3,51

Troisième analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,353	gr 1,042	77,01

Dans les trois analyses précédentes, le nitrate triatomique a été placé au-dessus de l'acide sulfurique et recouvert d'une cloche jusqu'à ce que son poids restât invariable.

Ce même sel supporte une chaleur de + 100 degrés, sans rien perdre; mais à 120 degrés, il se fait une perte d'eau légèrement acide, qui a été déterminée, au bain d'alliage, dans deux expériences :

Première expérience.

Substance.	Perte d'eau.	En centièmes.
gr 2,239	gr 0,055	2,68

Seconde expérience.

Substance.	Perte d'eau.	En centièmes.
gr 1,912	gr 0,049	2,56

Cette perte se fait tout entière à + 120 degrés, et le sel ne change plus jusqu'à 250 degrés, où apparaissent des vapeurs nitreuses peu abondantes; il faut chauffer jusqu'au point d'ébullition du mercure pour que la décomposition soit assez active, et il est impossible d'y saisir aucune phase intermédiaire avant d'arriver au bioxyde rouge de mercure.

Le nitrate triatomique est d'un blanc très-pur : il reste *encore* blanc après la déshydratation, et ce n'est qu'après

avoir supporté une perte notable d'acide nitreux qu'il se colore.

Ce nitrate correspond indubitablement au turbith minéral, dont on connaît la couleur jaune intense; la correspondance ne se décèle pas seulement par les rapports des nombres, elle se déclare encore d'une manière fort intéressante dans les réactions par double échange : ainsi verse-t-on un sulfate neutre de soude ou de potasse sur ce nitrate triatomique blanc, *anhydre ou déshydraté;* celui-ci se convertit aussitôt en turbith minéral jaune

$$AO^5, 3HgO + SO^3, KO = AzO^5, KO + SO^3, 3HgO.$$

A l'aide du chromate de potasse, on forme de même un chromate triatomique de mercure. La réaction des chlorures solubles alcalins et terreux est fort curieuse; elle donne naissance à un oxydochlorure de mercure d'une belle couleur pourpre, qui a pour formule

$$HgCl + 3HgO.$$

La réaction ne peut s'expliquer qu'en faisant jouer six molécules de chlorure alcalin et six molécules de nitrate triatomique en présence de l'eau :

$$6(AzO^5, 3HgO) + KCl + Aq = 4(HgCl, 3HgO) + 6AzO^5, KO + 2HgCl.$$

Il est impossible de ne pas être frappé des relations qui existent entre cette double série de réactions et de formules :

$$AzO^5, 3HgO;$$
$$SO^3, 3HgO;$$
$$CrO^3, 3AgO;$$
$$HgCl, 3HgO.$$

Pour le moment, je me borme au fait; j'en déduirai plus tard les conséquences.

Avant de quitter cette exposition des nitrates de mercure, je ferai remarquer que M. Lefort a déjà su reconnaître cinq composés différents résultant de l'action de l'acide *nitrique sur le mercure* et donnant tous la réaction

des protosels. On peut donc compter déjà une dizaine de sels différents formés par un même métal et un même acide. Et qu'on ne pense pas que ce soit tout ce qui peut se produire entre l'acide nitrique et le mercure : M. Brook a signalé un nitrate mixte renfermant du protoxyde et du bioxyde. Ses analyses ne sont pas, il est vrai, à l'abri de tout reproche; mais j'ai eu plusieurs fois occasion de rencontrer des nitrates de mercure qui ne peuvent rentrer ni dans la série de M. Lefort, ni dans celle que je viens de tracer, et bien que je n'y aie point reconnu les propriétés que M. Brook assigne à son nitrate mercuroso-mercurique, je les considère comme des nitrates formés de protoxyde et de bioxyde de mercure, en proportions parfaitement définies, et doués des propriétés les plus intéressantes. Ce sujet étant devenu, pour ainsi dire, la propriété de M. Brook, je me suis arrêté dans le désir que j'avais d'épuiser toutes les formes de combinaisons susceptibles de se manifester dans des circonstances chimiques bien simples, bien restreintes, bien peu variées en apparence, la réaction d'un acide sur un métal, mais, en réalité, fort délicates, fort complexes, et pleines de ressources pour le jeu des constitutions moléculaires.

Chromates de bioxyde de mercure

Les indications qu'on possède sur les combinaisons de l'acide chromique et du bioxyde de mercure sont très-vagues.

M. Berzelius représente par CrO^3, HgO le chromate de mercure dont on doit la description à Vauquelin ; mais il s'agit évidemment, dans le travail original, d'un chromate basique. Ce sont, en effet, des chromates polyatomiques qui se forment lorsqu'on précipite le nitrate acide de mercure par le bichromate de potasse, ou bien lorsqu'on fait bouillir avec ce dernier sel, soit de l'oxyde jaune amorphe, soit de l'oxyde rouge de mercure.

J'ai soumis à l'analyse ces différents chromates, qui sont

tous peu solubles, et qu'on doit laver longtemps à l'eau lorsqu'on veut les débarrasser des produits solubles en présence desquels ils prennent naissance.

Ces sels se rattachent à deux formules :

$$CrO^3, 3HgO \quad \text{et} \quad CrO^3, 4HgO.$$

Le chromate triatomique se produit toujours lorsqu'on fait bouillir le bichromate de potasse avec l'oxyde jaune de mercure, ou bien lorsqu'on verse du nitrate de bioxyde dans une solution de bichromate potassique. Le sel est amorphe dans les deux cas; sa couleur est d'un rouge-brique très-foncé.

La composition du chromate triatomique se représente théoriquement par :

		En centièmes.
Hg^3	3750	79,76
O^3	300	20,24
CrO^3	651	
		100,00

Le chromate obtenu par précipitation m'a toujours fourni une proportion de mercure un peu inférieure à celle que le calcul indique.

Chromate obtenu par double décomposition :

Première analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1,245 gr	0,981 gr	78,78

Deuxième analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1,473 gr	1,162 gr	78,88

Le chromate triatomique, obtenu par l'ébullition de l'oxyde jaune de mercure dans une solution de bichromate de potasse, fournit des nombres qui se confondent avec ceux du calcul :

Troisième analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
2,275 gr	1,820 gr	80,00

Dans cette *même expérience*, le sel a été déposé dans une

capsule de platine, où l'on a retrouvé l'oxyde vert de chrome, après la décomposition du sel :

Cet oxyde pesait	0,230 gr
Ce qui donne en centièmes..	10,10
Le calcul indique.........	10,06

Quant au chromate quadriatomique, il se forme constamment par l'ébullition prolongée de l'oxyde rouge de mercure dans une solution de bichromate potassique. On observe, dans la nature du produit, une particularité intéressante : tantôt il est d'un rouge violacé de la teinte la plus riche; tantôt, au contraire, il est brun et sans éclat. Je n'ai pu saisir les circonstances qui déterminaient la formation du chromate violet ou du chromate brun; mais ces deux états sont encore caractérisés par une différence de composition assez sensible, bien qu'elle ne permette pas d'admettre deux formules différentes.

Composition du chromate quadriatomique :

		En centièmes.
Hg^4..........	5000	82,63
O^4...........	400	17,37
CrO^3........	651	
		100,00

Chromate quadriatomique rouge-violacé :

Première analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1,589 gr	1,320 gr	83,07

Seconde analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1,597 gr	1,326 gr	83,03

Chromate quadriatomique rouge-brique foncé :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
2,276 gr	1,908 gr	83,83

L'oxyde de mercure amorphe ou cristallisé peut se dissoudre dans une solution bouillante chromique, et la liqueur laisse déposer des cristaux par le refroidissement; leur examen offrirait de l'intérêt dans une révision spéciale des chromates.

Iodate de mercure.

Ce sel s'obtient en précipitant, par double décomposition, l'iodate de soude et le nitrate mercurique; ou bien en versant, dans ce dernier sel, l'acide iodique dissous.

On prépare aussi très-bien de l'iodate de mercure, par la voie sèche, en chauffant au bain d'alliage un mélange de bichlorure de mercure et d'acide iodique. On s'arrête, dans l'application de la chaleur, au moment où apparaît du chlorure d'iode; en même temps se dégagent aussi de l'iode et de l'oxygène. L'iodate de mercure reste sous forme cristalline; on le purifie par des lavages à l'alcool et à l'eau. Il est entièrement insoluble dans ces deux liquides.

L'iodate mercurique se forme encore dans l'action directe de l'acide iodique en excès sur le bioxyde de mercure.

L'acide iodique et le bioxyde de mercure s'y trouvent combinés équivalent à équivalent, quel que soit le mode de préparation. La chaleur le décompose en oxygène et en biiodure de mercure. Les nombres de décomposition montrent que la réaction est aussi nette que pour l'iodate neutre de potasse ou d'argent.

La composition théorique de l'iodate lui assigne pour formule :

		En centièmes.
I..............	1579,5	46,07
Hg.............	1250,0	36,44
O^6............	600,0	17,49
		100,00

De l'iodate de mercure, préparé par double décomposition de l'iodate de soude et du nitrate de bioxyde, a fourni en mercure :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1^{gr},083	0^{gr},39	36,56

L'iodate de mercure, obtenu par la voie sèche, a été converti en biiodure et en oxygène, à l'aide d'une température convenable :

Première analyse.

Substance.	Perte d'oxygène.	En centièmes.
gr 1,412	gr 0,2425	17,17

Seconde analyse.

Substance.	Perte d'oxygène.	En centièmes.
gr 1,492	gr 0,2560	17 ,6

Une solution de bichlorure de mercure, à laquelle on ajoute de l'acide iodique, ne laisse précipiter que des traces insignifiantes d'iodate de bioxyde. Ce fait sera rapproché de plusieurs autres faits qui assignent au bichlorure de mercure un rang à part, très-digne d'être pris en considération.

Carbonates de mercure.

Il n'est pas indifférent d'employer, dans cette préparation, un carbonate alcalin ou son bicarbonate. Le carbonate mercurique n'a pas, en effet, la même composition dans ces deux cas. Fait-on usage d'un bicarbonate; le sel est triatomique, CO^2, 3HgO, et ne renferme que 86 pour 100 de mercure. Avec un carbonate neutre, le sel mercuriel est quadriatomique et se représente par CO^2, 4HgO : il contient près de 88 pour 100 de métal.

Dans l'un et l'autre cas, le sel est amorphe; on y reconnaît, au microscope, des globules arrondis d'une extrême ténuité: traités par la potasse caustique en excès, ces deux carbonates abandonnent de l'oxyde jaune. Ils sont stables, se laissent laver à l'eau froide, et résistent, lorsqu'ils sont secs, à une température de + 130 degrés, appliquée pendant plusieurs heures.

Pour les obtenir purs, il faut verser, goutte à goutte, une solution de nitrate de mercure dans le carbonate alcalin tenu en grand excès. En opérant d'une manière inverse, on ferait d'abord un nitrate basique insoluble qui pourrait se mélanger au carbonate. Lorsqu'on prépare le carbonate quadriatomique, le carbonate neutre et alcalin doit toujours rester en très-grand excès. La même précaution n'est pas aussi nécessaire pour préparer le carbonate triatomique à l'aide du bicarbonate.

Ces deux carbonates mercuriels diffèrent peu d'aspect; cependant le carbonate triatomique est d'un brun assez foncé; le carbonate quadriatomique est plus pâle et d'une teinte ocracée.

Carbonate triatomique. — Sa composition théorique est :

		En centièmes.
Hg^3........	3750	86,70
O^3.........	300	13,30
CO^2........	275	
		100,00

Un sel, desséché au-dessus de l'acide sulfurique, ne changeant plus de poids, ne perdant pas d'eau par la calcination, a produit :

Première analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,268	gr 1,095	86,35

Seconde analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,739	gr 1,500	86,25

La composition du carbonate quadriatomique s'exprime par

Hg^4........	5000	88,10
O^4.........	400	11,90
CO^2........	275	

Un sel, séché au-dessus de l'acide sulfurique, chauffé ensuite à 13 degrés, sans rien perdre, et se décomposant par une chaleur plus forte sans donner trace d'eau, a fourni, comme nombres analytiques:

Première analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 5,105	gr 4,474	87,63

Seconde analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 2,623	gr 2,306	87,91

Oxalate de mercure.

Je ne décrirai qu'un seul oxalate de mercure, celui qu'on obtient par double échange. Il en existe d'autres cepen-

dant, et j'en fournirais sans peine la preuve, en transcrivant plusieurs analyses que j'ai faites sur divers oxalates provenant de l'action de l'acide oxalique sur l'oxyde de mercure amorphe ou cristallisé, et sur l'oxyde jaune de préparation ancienne ou récente. Mais ces composés se modifient si facilement, qu'il m'a été impossible, malgré des analyses multipliées, de rapporter les différences de leur constitution à des circonstances bien définies. Il est très-probable qu'en faisant agir l'acide oxalique sur le bioxyde de mercure dans ses différents états, on obtient des oxalates qui varient dans leur composition, autant que l'oxyde de mercure lui-même varie dans sa constitution moléculaire ; mais ce sont des arrangements d'une grande fragilité, que des circonstances nombreuses doivent changer, en les ramenant au type unique qui semble se confondre avec l'oxalate précipité.

Tous ces oxalates doivent être analysés avec circonspection ; ils détonent, en effet, avec violence, quand on les chauffe, et brisent les tubes à analyses, si l'on ne prend soin de les diviser par leur mélange avec de la chaux caustique pour le dosage du mercure, et avec de l'oxyde de cuivre pour le dosage du carbone.

Voici l'analyse d'un oxalate de bioxyde de mercure, obtenu en versant de l'acétate mercurique en solution acidulée dans du bioxalate de potasse dissous.

Le sel, lavé, a été séché à l'abri de la lumière, au-dessus de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que le poids demeurât invariable.

DOSAGE DU MERCURE.

Première analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,983	gr 1,335	67,32

Seconde analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,112	gr 0,757	68,07

DOSAGE DU CARBONE.

Première analyse.

Substance.	Carbone.	En centièmes.
gr 1,052	gr 0,0896	8,51

Seconde analyse.

Substance.	Carbone.	En centièmes.
gr 1,856	gr 0,165	8,90

Ces nombres ne s'accordent qu'avec la formule

		En centièmes.
C^2..........	150,0	8,88
Hg..........	1250,0	67,35
O^4..........	400,0	23,77
$\frac{HO}{2}$..........	56,2	
	1856,2	100,00

En doublant la formule, on représente cet oxalate comme un sel biatomique acide :

$$C^2O^3, 2HgO + C^2O^3, HO.$$

Acétate de bioxyde de mercure.

L'acide acétique ne forme qu'une seule combinaison avec l'oxyde de mercure ; l'action de l'eau conduit sans transition au bioxyde de mercure, et la chaleur n'agit sur l'acétate qu'au moment où elle produit une décomposition profonde.

Lorsqu'on abandonne les paillettes blanches et brillantes de cet acétate au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique, elles ne changent pas d'aspect, à moins cependant que leur séjour ne soit très-prolongé, et qu'elles n'aient à supporter les fortes chaleurs de l'été. Elles jaunissent alors à la surface ; mais cette altération, toujours très-superficielle, ne modifie pas la compsition du sel d'une manière appréciable.

Lorsqu'on lui fait supporter l'épreuve du bain d'alliage, il fond à 170 degrés et reste intact jusqu'à 180 degrés ; à une température plus haute, des vapeurs d'acide acétique se produisent, et en même temps se fait une émis-

sion abondante de paillettes fines, blanches et brillan qui s'élèvent et retombent dans le tube : du mercure ap raît, et des gaz se développent.

Des cristaux blancs, invariables dans leur poids, fourni les nombres suivants :

DOSAGE DU MERCURE.

Première analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1,138 gr	0,701 gr	61,59

Seconde analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1,306 gr	0,797 gr	61,02

DOSAGE DU CARBONE (*même sel*).

Substance.	Carbone.	En centièmes.
1,025 gr	0,1476 gr	14,40

Ces proportions coïncident très-bien avec

		En centièmes.
C^4.........	300,0	14,67
Hg........	1250,0	61,16
O^4.........	400,0	24,17
H^3.........	37,5	
$\frac{HO}{2}$........	24,5	
	2043,7	100,00

Il faut encore ici doubler la formule, et considérer le comme un biacétate biatomique :

$$C^4H^3O^3, 2HgO + C^4H^4O^4.$$

Tous les sels de bioxyde de mercure seront résumés d le paragraphe VIII de ce travail.

V. — *Oxydochlorures de mercure et dispositic singulières de l'affinité du sublimé.*

Le bichlorure de mercure présente dans ses réacti des phénomènes particuliers qui le séparent tout à la f des autres chlorures métalliques et des sels de bioxyde *mercure.*

Quelques-unes de ces réactions n'ont point échappé aux chimistes : ainsi l'on sait que l'acide sulfurique concentré ou affaibli ne décompose pas le sublimé; le nitrate acide de mercure laisse déposer du bichlorure par une addition d'acide chlorhydrique. J'ai constaté que l'acide iodique ne précipitait pas une solution aqueuse de sublimé, bien que l'iodate mercurique soit très-insoluble, et que l'acide iodique précipite les solutions acides de nitrate et d'acétate de bioxyde de mercure. L'examen de ces réactions exceptionnelles m'a conduit encore à découvrir une combinaison très-soluble de bichlorure de mercure et de bichromate de potasse, que je décrirai.

J'ajoute que les carbonates et bicarbonates alcalins ne forment jamais, par leur mélange au sublimé, le carbonate de bioxyde de mercure, qui se produit pourtant, et même avec facilité, par la voie des doubles décompositions.

Toutes ces anomalies, et quelques autres d'une importance moindre, s'expliquent peut-être par une supposition assez simple, que j'indiquerai plus tard; mais je vais d'abord exposer les faits qui intéressent indépendamment de toute hypothèse.

Action réciproque des carbonates alcalins et du bichlorure de mercure. — Ce sujet a déjà été traité par M. Soubeiran, il y a quelques années; il y a consigné des remarques fort précises. Mais les variations isomériques des oxydochlorures qui se forment au mélange des deux réactifs ne l'ont point préoccupé, et les différences de composition assez notables qui s'observent entre ces composés ne pouvaient guère se découvrir qu'à la suite d'une révision rigoureuse de l'équivalent du mercure et du dosage de ce métal.

Il est impossible d'assigner une composition exacte aux oxydochlorures de mercure, sans apporter une attention extrême à l'analyse de tous les éléments. Le mercure se détermine sans peine par la méthode que j'ai décrite pré-

cédemment; il faut avoir soin toutefois de mélanger l'oxydochlorure à de la chaux caustique. L'oxygène s'évalue par une perte directe, en volatilisant tout le produit séché avec précaution, dans un tube de verre fermé à une extrémité. Quant au chlore, on n'arrive à un dosage satisfaisant qu'en détruisant l'oxydochlorure à la manière d'une substance organique chlorée.

Lorsqu'on emploie une solution concentrée de carbonate de soude ou de potasse, et qu'on y verse, goutte à goutte, une solution aqueuse de sublimé saturée à + 15 degrés, on observe un trouble rougeâtre dont la teinte change très-vite, et l'on a finalement un précipité d'un jaune très-pur. Il faut introduire lentement la solution de chlorure dans la lessive alcaline; autrement le premier précipité se trouve confondu avec un second précipité rouge, permanent, de composition très-différente.

Le premier précipité consiste en oxyde de mercure jaune, amorphe, parfaitement pur : il se présente au microscope sous forme de granulations très-fines et agglomérées, qui se déposent promptement au fond du liquide.

Lorsque le carbonate alcalin est en solution étendue, il donne plus longtemps le précipité jaune d'oxyde de mercure.

Un fait assez digne de remarque, c'est que le carbonate alcalin doit être à l'état de sel neutre pour que l'oxyde jaune de mercure apparaisse. Pour peu qu'il soit mélangé de bicarbonate, on obtient, dès le début, un précipité rouge dont la couleur ne change plus; de sorte que l'on possède, dans cette réaction du bichlorure de mercure, un moyen de distinguer les carbonates de soude ou de potasse chimiquement neutres, d'avec ceux qui sont mélangés de bicarbonate. Le carbonate de potasse du commerce est toujours dans ce dernier cas; il faut le calciner, pour que sa solution donne naissance à de l'oxyde jaune.

Lorsqu'on insiste sur l'addition du bichlorure de mercure, et que l'on continue de l'introduire dans une lessive

de carbonate alcalin, au précipité jaune succède un précipité rougeâtre, dont la nature varie à mesure qu'on avance dans la précipitation. A chaque introduction de sublimé, il se fait nécessairement une quantité corrélative de chlorure alcalin et de bicarbonate ; aussi n'arrive-t-on à un produit constant qu'en versant le bichlorure de mercure jusqu'à ce que toute précipitation cesse, et en agissant ensuite sur les eaux mères que l'on sépare par filtration. Les eaux mères, abandonnées à elles-mêmes, ou bien portées à l'ébullition, donnent toujours le même produit brun-noir ; oxydochlorure découvert par Bayen, très-bien reproduit par M. Soubeiran ; mais d'une composition différente de celle que ce dernier chimiste lui a assignée. Il doit se représenter, en effet, par

$$\mathrm{HgCl, 4HgO;}$$

et non par

$$\mathrm{HgCl, 3HgO.}$$

Ce dernier existe toutefois, et se produit assez souvent.

Je dois ajouter ici que l'oxydochlorure brun-noir HgCl, 4HgO appartient plutôt à la réaction du bichlorure sur les bicarbonates ; c'est à cet article que je donnerai de plus amples détails sur lui.

Lorsque, au lieu de verser le bichlorure de mercure dans la solution alcaline, on opère d'une manière inverse, il se fait un précipité rouge-brique très-clair, amorphe, composé de granulations fines et isolées, nageant avec facilité dans la liqueur qui en est comme émulsionnée ; mais on ne saurait considérer cette réaction comme bien nette : car, à chaque addition de carbonate, il se produit du bicarbonate qui réagit aussitôt et complique les phénomènes. Mais, en faisant tomber le carbonate, goutte à goutte, dans la solution bouillante de bichorure, maintenue toujours en grand excès, je pouvais espérer d'obtenir des conditions de précipitation plus constantes. C'est ce que j'ai tenté : le produit a été recueilli *sur un* filtre, puis lavé à l'eau froide.

Il était d'un rouge-brique très-foncé, amorphe, composé

de globules aussi volumineux que ceux du ferment. Traité par la potasse caustique, il donnait naissance à de l'oxyde jaune.

Sa composition est représentée par

$$HgCl, 3HgO.$$

Composition théorique.		En centièmes.
Hg^4	5000	87,06
O^3	300	5,23
Cl	443	7,71
		100,00

Dosage du mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1gr,818	1gr,573	86,52

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.
0gr,953	0gr,072	7,58

Dosage de l'oxygène.

Substance.	Oxygène.	En centièmes.
0gr,9815	0gr,0525	5,34

Mercure	86,52
Chlore	7,58
Oxygène	5,34
	99,44

Ainsi l'action réciproque du bichlorure de mercure et des carbonates alcalins, lorsqu'elle est, autant que possible, dégagée de toute autre complication, se borne à la formation de deux produits : 1° du bioxyde de mercure, jaune, amorphe ; 2° un oxydochlorure, d'un rouge-brique très-foncé, amorphe, composé de globules volumineux, renfermant HgCl, 3HgO, et correspondant à l'oxyde jaune.

Action réciproque des bicarbonates alcalins et du bichlorure de mercure. — Ici les phénomènes se compliquent et exigent une attention minutieuse.

Je dirai, d'abord, que j'ai employé la même solution de *bichlorure* que précédemment, solution aqueuse saturée à + 15 degrés. Quant à la solution de bicarbonate de po-

tasse, avec laquelle j'ai agi de préférence à celle du bicarbonate de soude, elle a été préparée en versant de l'eau froide sur un grand excès de bicarbonate potassique; la solution saturée était employée de suite, et l'on pouvait la considérer ainsi comme exempte de carbonate neutre.

Dans le mélange des deux dissolutions, j'ai dû tenir compte du volume de chacune d'elles, c'est-à-dire de leur proportion relative, de leur introduction réciproque, de l'agitation des liqueurs versées l'une dans l'autre, du temps durant lequel elles demeuraient en contact, et de la température qui agissait sur elles. Sans le détail de toutes ces circonstances, il n'y a que confusion. Mêler sans mesure et agiter sans ménagement, serait ici une méthode très-barbare; et j'avoue qu'avant cet examen je n'avais nullement l'idée de l'importance que peuvent prendre les dispositions secondaires et ordinairement très-insignifiantes d'une expérience aussi simple que la précipitation de deux liquides l'un par l'autre.

Première disposition. — Introduction du bicarbonate dans le bichlorure de mercure en excès. 1 volume de la dissolution de bicarbonate de potasse est versé dans 6, 8 ou 10 volumes de la solution de bichlorure; le précipité est léger, amorphe, d'un rouge-brique assez clair : il doit être séparé promptement des eaux mères, qui laissent déposer des paillettes rouges, puis des croûtes cristallines successivement pourpres, violettes et brunes.

Cet oxydochlorure retient 2 ou 3 millièmes d'eau qui ne se perdent qu'à + 140 degrés; traité par la potasse, il donne de l'oxyde jaune. Il a pour composition

$$HgCl,\ 2HgO;$$

ce qui conduit aux nombres théoriques :

		En centièmes.
3 Hg...........	3750	85,36
2 O............	200	4,56
Cl.............	443	10,08
		100,00

J'enregistre plusieurs résultats analytiques.

Oxydochlorure rouge-brique amorphe, obtenu en employant 10 volumes de bichlorure dissous, et 1 volume de la solution de bicarbonate; le précipité est recueilli sur un filtre et non lavé. Séché au-dessus de l'acide sulfurique, il est ensuite chauffé au bain d'alliage à + 140 degrés. L'oxygène est ensuite dosé par la perte, en chauffant jusqu'à décomposition complète.

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
gr 1,7145	gr 0,0715	4,15

Autre produit, obtenu avec 6 volumes de bicarbonate et 1 volume de bichlorure non lavé, et traité comme le premier :

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
gr 3,125	gr 0,139	4,44

Oxydochlorure rouge-brique, amorphe, obtenu en employant 8 volumes de bichlorure dissous et 1 volume de la solution de bicarbonate; le précipité, lavé deux fois par décantation, est séché, chauffé, et décomposé comme le précédent:

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
gr 1,313	gr 0,0585	4,45

Oxydochlorure rouge-brique, amorphe, obtenu en employant 6 volumes de bichlorure contre 1 volume de bicarbonate, lavé et traité comme les précédents :

Dosage de l'oxygène.

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
gr 2,542	gr 0,114	4,47

Dosage du mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,426	gr 1,213	85,03

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 2,791	gr 0,307	10,10

Deuxième disposition. — Introduction du bicarbonate

dans le bichlorure de mercure en excès. 1 volume de la dissolution de bicarbonate de potasse est versé dans 3 ou 4 volumes de la solution de bichlorure de mercure. Le précipité est d'abord d'un jaune très-vif; mais, par le contact un peu prolongé des liqueurs, et surtout par l'agitation, la couleur jaune disparaît et est remplacée par le rouge le plus intense, par le pourpre et même par le violet. Ces nuances sont d'une richesse extrême, et d'autant plus foncées qu'il y a moins de bichlorure, que l'agitation est plus vive et plus prompte, et que le contact dure davantage. Tous ces précipités, tantôt amorphes et tantôt cristallins, ont la même formule que le précédent, HgCl, 2HgO; mais, indépendamment des deux teintes successives, ils se distinguent encore en ce qu'ils sont pesants, et se rassemblent très-vite au fond des liqueurs de précipitation. Ils retiennent aussi un peu d'eau d'interposition; traités par la potasse caustique, ils donnent de l'oxyde jaune, amorphe.

Oxydochlorure d'un rouge vif, amorphe; préparé avec 4 volumes de bichlorure pour 1 volume de bicarbonate, lavé trois fois par décantation, il est ensuite séché et chauffé à + 140 degrés :

Dosage du mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 2,580	gr 1,199	85,24

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 1,850	gr 0,19912	10,76

Dosage de l'oxygène.

Substance.	Oxygène.	En centièmes.
gr 2,874	gr 0,130	4,54

Oxydochlorure d'un violet foncé, cristallin, préparé avec 3 volumes de bichlorure, 1 volume de bicarbonate, et une agitation prolongée; lavages à l'eau froide; dessiccation; *peu d'eau interposée* :

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
gr 1,235	gr 0,055	4,45

Oxydochlorure d'un rouge très-vif, cristallin, obtenu avec 3 volumes de bichlorure et 1 volume de bicarbonate; mélange des deux dissolutions sans agitation; séparation du produit dès qu'il a passé du jaune au rouge; quelques lavages à l'eau froide, etc. :

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
gr 1,6965	gr 0,076	4,48

Troisième disposition. — Lorsqu'on verse 1 volume de la solution de bicarbonate alcalin dans 3 volumes de la solution de bichlorure, et qu'on agite fortement le mélange avec une baguette de verre, on remarque que celle-ci laisse sur les parois du verre à réactif les traces de son frottement marquées en lignes noires et circulaires. En vidant le verre complétement, et en y reportant aussitôt un nouveau mélange fait dans les mêmes proportions que le premier, on s'aperçoit que le second précipité, favorisé par une vive agitation, est d'une teinte beaucoup plus foncée que le précédent; souvent même il est d'un noir de jais. C'est un état isomérique des oxydochlorures précédents HgCl, 2HgO, qui se distingue par l'état cristallin du précipité, par sa pesanteur extrême, par sa couleur noire, et enfin par la propriété de fournir du bioxyde de mercure rouge lorsqu'on le décompose par la potasse caustique. Les deux précédents fournissent de l'oxyde jaune.

On voit qu'il suffit d'un bien faible changement dans les circonstances de la réaction, pour qu'on passe à un état isomérique extrêmement distant des précédents. Il m'est arrivé souvent de déterminer une production d'oxydochlorure noir avec un même mélange fournissant un oxydochlorure d'un rouge vif; il suffisait pour cela d'ajouter d'un côté, avant le mélange des liqueurs, un peu d'oxydochlo*rure noir* déjà formé.

Au reste, on peut toujours produire cet oxydochlorure noir en versant 1 volume de bicarbonate dissous dans 2 volumes de la liqueur de bichlorure, et en agitant de suite et très-longtemps. Si l'on n'obtenait, avec ce premier mélange, qu'un produit violet, il faudrait vider le verre et recommencer le même mélange et la même agitation. Le second précipité est toujours, avec ces dernières proportions, noir comme de l'encre.

L'oxydochlorure noir se lave très-bien à l'eau froide, sans que son aspect et sa composition changent; il se dessèche aussi avec une facilité particulière, et, placé quelque temps au-dessus de l'acide sulfurique, il ne retient pas une trace d'eau d'interposition, tandis que ses isomères en conservent toujours 3 et 4 millièmes qui ne s'enlèvent que vers 100 degrés.

Oxydochlorure noir, lavé à l'eau froide, obtenu avec 3 volumes de bichlorure et 1 volume de bicarbonate :

DOSAGE DE L'OXYGÈNE.

Première analyse.

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
gr 2,8755	gr 0,131	4,55

Seconde analyse.

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
gr 2,5295	gr 0,116	4,58

DOSAGE DU MERCURE.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,567	gr 1,338	85,40

Oxydochlorure noir, lavé à l'eau froide, obtenu avec 2 volumes de bichlorure et 1 volume de bicarbonate :

Dosage de l'oxygène.

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
gr 1,805	gr 0,083	4,59

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 1,407	gr 0,1435	10,20

Quatrième disposition. — Volumes égaux des deux dissolutions; introduction du bichlorure dans le bicarbonate. Les deux liqueurs mélangées et abandonnées au repos, ne tardent pas à se troubler; elles se remplissent de paillettes brillantes, d'un jaune d'or magnifique. Cet éclat ne dure guère et ne peut être conservé au précipité, quel que soit le moyen qu'on emploie. En séjournant dans les eaux mères, il prend l'aspect de l'or massif et devient même brunâtre; traité par une solution de bichlorure de mercure dans l'eau, il rougit; lavé avec une solution de bicarbonate de potasse, il se dissout et disparaît entièrement. Quant aux lavages par l'eau, ils le ternissent aussi et lui donnent une teinte grise ou brune; néanmoins il ne cesse pas d'être brillant, et communique à l'eau des reflets chatoyants.

Ces paillettes brillantes grises, brunes ou jaunâtres, se représentent toujours dans leur composition par

$$HgCl, 3HgO.$$

Lorsqu'on les traite par la potasse, elles se brisent et fournissent de l'oxyde jaune, amorphe; elles retiennent, malgré leur exposition au-dessus de l'acide sulfurique, 2 ou 3 millièmes d'eau.

Les analyses ont donné les résultats suivants.

Précipité cristallin, brunâtre, lavé à l'eau froide :

Dosage de l'oxygène.

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
gr 1,710	gr 0,089	5,22

Dosage du mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 2,046	gr 1,783	87,15

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 2,321	gr 0,183	7,80

Précipité cristallin, grisâtre, lavé à l'eau froide :

Dosage de l'oxygène.

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
gr 1,847	gr 0,096	5,20

Cinquième disposition. — Lorsqu'on emploie un grand excès de bicarbonate de potasse, 2, 3, 4, 6 volumes pour 1 volume de bichlorure, et qu'on y introduit ce dernier, il ne se fait aucun précipité. Au bout de quelque temps, de l'acide carbonique se dégage, des croûtes cristallines brunes se forment à la surface du liquide ; recueillies et lavées à l'eau froide ou à l'eau chaude, elles restent inaltérables dans leur composition, qui s'exprime par

$$HgCl, 4HgO;$$

traitées par la potasse, elles produisent de l'oxyde rouge.

C'est encore le même oxydochlorure qui se produit lorsqu'on porte, après plusieurs heures de repos, le mélange à la température de l'ébullition.

Il prend naissance aussi toutes les fois que, dans les réactions précédentes, on sépare les eaux mères du précipité pour les abandonner ensuite à elles-mêmes ou pour les chauffer.

Il est évident que cet oxydochlorure est celui qui se trouve anciennement décrit, et auquel on assignait pour formule

$$HgCl, 3HgO.$$

Mais l'analyse ne m'a laissé aucun doute sur sa composition réelle

$$HgCl, 4HgO.$$

Lorsqu'il se dépose, par l'ébullition, des eaux mères résultant du mélange du bichlorure de mercure avec le carbonate ou le bicarbonate de potasse, il prend un aspect très-brillant ; examinées au microscope, ses lamelles brunes sont jaunes, presque transparentes, et affectent assez souvent une forme rhomboïdale.

Le carbonate de potasse ne le décompose pas à froid, mais, par une ébullition très-prolongée, il le convertit en oxyde rouge.

Cet oxydochlorure ne retient pas d'eau d'interposition.

La composition théorique de HgCl, 4HgO est la suivante :

		En centièmes.
5 Hg..........	6250	88,11
4 O............	400	5,63
Cl.............	443	6,26
		100,00

Je vais disposer, en regard, quelques résultats fournis par l'analyse.

Paillettes brunes, rhomboïdales, obtenues en portant à l'ébullition les eaux mères d'un oxydochlorure pourpre HgCl, 2Hg, préparé lui-même par le mélange de 3 volumes de bichlorure de mercure avec 1 volume de bicarbonate :

Dosage du mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,726	gr 1,515	87,77

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 1,498	gr 0,101	6,79

Dosage de l'oxygène.

Substance.	Oxygène.	En centièmes.
gr 2,555	gr 0,148	5,79

Croûtes cristallines brunes, déposées à froid, en abandonnant un mélange de 4 volumes de bicarbonate de potasse avec 1 volume de bichlorure :

Dosage de l'oxygène.

Substance.	Oxygène.	En centièmes.
gr 1,050	gr 0,096	5,81

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 2,826	gr 0,191	6,78

Paillettes brunes, cristallines, rhomboïdales, déposées par l'ébullition des eaux mères d'un mélange de carbonate de potasse et de bichlorure de mercure qui avait fourni un premier précipité à froid :

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 2,417	gr 0,153	6,32

L'eau froide, et même l'eau portée à l'ébullition n'agissent pas sur l'oxydochlorure qui vient d'être décrit, HgCl, 4HgO; et dans tous les cas où celui-ci se forme, qu'il prenne l'aspect de paillettes ou de croûtes cristallines, il fournit de l'oxyde rouge de mercure par le traitement des alcalis à froid, et par le traitement de leurs carbonates à chaud.

Le premier oxydochlorure, HgCl, 2HgO, paraît, au contraire, susceptible de se modifier par le contact très-prolongé de l'eau froide, surtout lorsqu'il n'est pas sous la modification noire; c'est, toutefois, une transformation que je n'ai pas étudiée.

Mais l'action de l'eau bouillante est surtout très-marquée sur les deux premiers oxydochlorures, HgCl, 2HgO et HgCl, 3HgO; elle les amène l'un et l'autre à l'état d'oxydochlorure quadribasique HgCl, 4HgO, et l'eau bouillante qui dissout une partie des éléments laisse déposer, par le refroidissement, des paillettes très-brillantes, semblables à l'or mussif, qui ont aussi pour composition HgCl, 4HgO. Ces paillettes se distinguent de celles qui se forment au sein des eaux mères, en ce que la potasse caustique en sépare de l'oxyde jaune. Lorsqu'on suit cette action au microscope, on voit les paillettes se briser, au contact du réactif, en une multitude de grains très-ténus, tandis que les paillettes rhomboïdales qui, dans le même cas, fournissent de l'oxyde rouge, conservent leur forme intacte.

On observe encore que les oxydochlorures bibasiques

et tribasiques, décomposés et épuisés par l'eau bouillante, laissent, comme résidu, de l'oxydochlorure quadriatomique à l'état amorphe, lorsqu'ils sont eux-mêmes à l'état globuleux amorphe.

Voici quelques dosages des éléments de l'oxydochlorure quadriatomique obtenu par le traitement de l'eau bouillante.

Oxydochlorure obtenu par le bichlorure de mercure bouillant et le carbonate de potasse : ce précipité, qui a d'abord pour formule HgCl, 3HgO, est lavé, à plusieurs reprises, à l'eau bouillante; il laisse un résidu brun, insoluble, qui conserve toujours l'état globuleux, et qui, traité par la potasse caustique, donne de l'oxyde jaune. Le dosage des éléments y fait reconnaître les proportions de l'oxydochlorure quadriatomique,

HgCl, 4HgO.

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 1,636	gr 0,1032	6,31

Dosage de l'oxygène.

Substance.	Oxygène.	En centièmes.
gr 2,612	gr 0,145	5,55

Autre oxydochlorure quadriatomique cristallisé d'une dissolution dans l'eau bouillante : aspect de l'or mussif; paillettes de forme indéterminable; la potasse caustique en sépare de l'oxyde jaune de mercure. La dissolution aqueuse a été obtenue en faisant bouillir un oxydochlorure rouge HgCl, 2HgO, avec une grande quantité d'eau.

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 0,667	gr 0,0457	6,85

Dosage de l'oxygène.

Substance.	Oxygène.	En centièmes.
gr 0,647	gr 0,037	5,70

En résumant l'action réciproque et diversement com-

binée du bichlorure de mercure et des carbonates et bicarbonates alcalins; en y joignant l'intervention de l'eau bouillante, on voit qu'on est arrivé à constituer une série de produits très-variés.

On y reconnaît :

1°. De l'oxyde jaune de mercure;

2°. De l'oxyde rouge;

3°. Trois oxydochlorures de formules différentes :

$$HgCl, 2HgO;$$
$$HgCl, 3HgO;$$
$$HgCl, 4HgO.$$

Comme le premier de ces oxydochlorures affecte au moins trois états isomériques, le second deux, et le troisième trois, on trouve, dans cette série, une dizaine de produits distincts l'un de l'autre.

Je rappellerai sommairement que l'oxyde jaune s'obtient soit en versant le bichlorure dans un carbonate neutre en grand excès, soit en faisant agir les alcalis et leurs carbonates sur plusieurs formes des trois oxydochlorures.

L'oxyde rouge ne se forme jamais directement; mais, en produisant d'abord l'oxydochlorure noir, $HgCl, 2HgO$, ou bien l'oxydochlorure brun, sous forme de croûtes cristallisées et de paillettes rhomboïdales $HgCl, 4HgO$, et en les traitant ensuite par les alcalis à froid, par les carbonates alcalins à chaud, on en retire sans peine de l'oxyde mercurique rouge.

L'oxydochlorure bibasique $HgCl, 2HgO$ offre les aspects les plus variés : tour à tour amorphe ou cristallin, en granulations fines ou en globules volumineux, d'un rouge vif ou d'un rouge briqueté, il est encore pourpre, violet ou d'un noir foncé. C'est seulement lorsqu'il possède cette dernière couleur qu'on en retire de l'oxyde rouge. Dans tout autre état, le traitement des alcalis en sépare de l'oxyde jaune.

L'oxydochlorure tribasique $HgCl. 3HgO$ ne m'a jamais

donné que de l'oxyde jaune amorphe. Il peut être globuleux amorphe ou cristallin et pailleté; mais, dans ce dernier cas, les lamelles se brisent au contact de l'alcali. La couleur de cet oxydochlorure varie du jaune-brun au brun très-foncé; mais son aspect est mat ou chatoyant, et rappelle souvent l'éclat de l'or mussif.

L'oxydochlorure quadribasique $HgCl, 4HgO$ se présente sous trois états : 1° brun amorphe; 2° or mussif et cristallin : il correspond jusque-là à l'oxyde jaune; 3° brun cristallisé en lames rhomboïdales ou en croûtes : il se rattache à l'oxyde rouge.

De quelques dispositions de l'affinité du sublimé, et de sa combinaison avec le bichromate de potasse.

Le bichlorure de mercure n'est pas précipité par le bichromate de potasse, quelle que soit la concentration des deux solutions salines; mais, si l'on fait un mélange des deux sels dans la proportion d'un équivalent de chacun, et que l'on dissolve à chaud, on obtient, par le refroidissement de la liqueur, une cristallisation très-abondante d'un beau composé rouge, dur et assez friable. Le sel peut être repris par l'eau et cristalliser de nouveau sans décomposition.

Les cristaux se groupent ordinairement en étoiles et présentent isolément la forme d'un prisme droit rhomboïdal, terminé par les pyramides de l'octaèdre rhomboïdal. La poudre de ce sel est d'un jaune vif. La chaleur le décompose en volatilisant du bichlorure de mercure. La séparation qui se fait ainsi pourrait permettre de fixer la composition du sel. Il se produit cependant une très-petite quantité d'oxyde de chrome.

Mais l'analyse se fait de la manière la plus nette à l'aide de l'éther qui laisse le bichromate de potasse intact. La forme des cristaux est même conservée, bien qu'il n'y reste pas trace de bichlorure.

On trouve ainsi que le sel perd constamment 47,5 pour

100 de son poids, ce qui conduit, aussi bien que la préparation synthétique de ce sel, à la formule

$$(CrO^3)^2, KO + HgCl.$$

L'alcool absolu exerce une action analogue à celle de l'éther.

On essaye vainement de produire une combinaison semblable avec les autres chlorures métalliques : le chlorure de potassium fournit bien une liqueur d'un brun noir; mais il est impossible d'en séparer aucun produit qui semble défini.

Iode et bichlorure de mercure. — L'iode, ajouté à une solution aqueuse de bichlorure de mercure, y disparaît, et, lorsqu'on examine la liqueur, on reconnaît que l'iode a déplacé le chlore, et qu'il s'est fait un peu de chlorure d'iode et de biiodure de mercure. On pourrait croire que cette décomposition, inverse de celle qui s'exerce à l'égard de tous les métaux, est due à l'insolubilité du biiodure de mercure; mais il n'en est rien. Il ne se précipite pas de biiodure; la décomposition même ne s'effectue qu'en proportion de la solubilité du biiodure de mercure dans une solution aqueuse de bichlorure. Aussi ce déplacement du chlore pour l'iode est-il très-peu avancé lorsqu'on emploie une solution aqueuse de sublimé; tandis que la décomposition est complète avec une solution alcoolique dans laquelle le biiodure de mercure se dissout facilement. On recueille, par l'évaporation de l'alcool contenant de l'iode et du sublimé corrosif, de beaux cristaux rouges de biiodure. Ce phénomène a induit M. Lassaigne en erreur et lui a fait décrire (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIII, p. 106) un composé étrange de bichlorure de mercure et d'iode qui n'existe pas. Il avait fondé son existence sur la réaction, très-intéressante d'ailleurs, du bichlorure de mercure avec l'iodure d'amidon : ce dernier est décoloré par le sublimé, qui lui enlève l'iode et forme du biiodure de mercure et du chlorure d'iode, tous deux sans action apparente sur l'amidon; mais on fait très-bien re-

paraître la coloration bleue par une goutte d'iodure de potassium, qui réagit sur le chlorure d'iode et met de nouveau l'iode en liberté.

Cette disposition particulière faisait pressentir que l'iodure de mercure ne serait pas attaqué par le chlorure d'iode, et c'est, en effet, ce que l'expérience confirme. L'iodure de mercure fait exception, sous ce rapport, à tous les iodures métalliques.

Il faut ajouter, toutefois, que l'affinité de l'iode pour le mercure est subordonnée aux dissolvants : le chlore n'est plus déplacé lorsque l'eau ou l'alcool ne servent pas de milieu à la réaction : ainsi, dans une atmosphère de chlore, si ce dernier est en grand excès, le biiodure de mercure est entièrement couvert en bichlorure.

M. F. Selmi a publié des remarques fort intéressantes sur cette action de l'iode et du bichlorure de mercure; mais je n'ai nullement l'intention de donner l'analyse la plus minutieuse possible de cette réaction exceptionnelle : mon but est d'indiquer la disposition générale des affinités du bichlorure de mercure.

Toutes les réactions propres au bichlorure de mercure peuvent s'expliquer en le considérant comme un véritable acide. Ce n'est pas seulement dans cette supposition un chlorure acide à l'égard d'autres chlorures, de ceux de potassium et de sodium par exemple : c'est un acide absolu, un acide chloromercurique, dont les éléments fonctionnent à la manière du soufre et de l'oxygène dans l'acide sulfurique. Hg Cl ne se séparent pas plus dans les réactions que SO^3; chlore et mercure sont en état de combinaison intime : ils agissent par leur ensemble. Si le bichlorure de mercure est dissous dans les acides sulfurique, nitrique, iodique ou chromique, il prend une situation parallèle à eux, et non antagoniste : il en résulte que ceux-ci ne le décomposent plus comme ils feraient de tout autre chlorure dissous, en prenant la base et en éliminant l'acide chlorhydrique.

La combinaison de bichlorure de mercure et de bichromate de potasse me paraît correspondre à ces composés assez nombreux déjà, où l'on voit un acide s'ajouter aux sels de potasse; l'acide iodique au sulfate de potasse, les acides nitrique ou phosphorique au bisulfate; le bichlorure de mercure, comme acide, se combine de même au bichromate. Cette disposition à grouper plusieurs acides est peut-être caractéristique de la potasse : elle se rencontre au moins parmi les sels de cet alcali, bien plus que parmi tous les autres sels métalliques ou alcalins.

Si le bichlorure de mercure fait fonction d'acide, la combinaison avec 2, 3 ou 4 molécules de bioxyde de mercure offre une conformité très-remarquable avec la constitution des sels mercuriques, où l'on trouve constamment le groupement de 2, 3 ou 4 molécules en combinaison avec un seul équivalent d'acide : dans le tableau de ces différents sels mercuriques, je ne craindrai pas de faire figurer les oxydochlorures bi-, tri- et quadribasiques, sous le nom de *chloromercurates bimercurique, trimercurique* et *quadrimercurique*.

Enfin, si le bichlorure de mercure résiste aux sollicitations de l'affinité dans le sens où elles s'exercent ordinairement à l'égard des autres chlorures, on comprend qu'il cède à une affinité autrement dirigée, et que son chlore s'enlève en partie comme on enlève en partie l'oxygène de l'acide sulfurique. Alors s'expliquent la réaction de l'iode, et le dégagement d'oxygène lorsqu'on expose à la lumière une dissolution aqueuse de bichlorure, et les rédactions organiques qui ont une tendance si manifeste à transformer le sublimé en calomel.

Je termine par un fait nouveau qui caractérise cette double disposition de l'affinité du sublimé. L'oxalate mercurique est très-insoluble, et néanmoins l'acide oxalique ne précipite pas le bichlorure de mercure. La précipitation ne se fait pas davantage, lorsqu'on emploie l'oxalate neutre ou un oxalate acide de potasse; mais, dans ce dernier cas,

le mélange de sublimé et d'oxalate se trouble au bout de quelques instants, et si l'on chauffe, le précipité s'accroît : on reconnaît qu'il consiste en calomel, et à mesure qu'il se forme, de l'acide carbonique se dégage.

VI. — *Oxyde ammoniomercurique et combinaisons qui s'y rapportent.*

Lorsqu'on examine les formules par lesquelles on exprime les combinaisons du bioxyde de mercure et des bisels mercuriels avec l'ammoniaque, on serait porté à soupçonner que, malgré des travaux récents et des noms recommandables, l'analyse chimique n'a pas pénétré dans cet ordre de composés avec la sûreté et la précision qu'on peut en attendre aujourd'hui. Ces combinaisons qui, pour la plupart, fournissent à la thérapeutique des ressources qu'elle n'a jamais méconnues, offrent une physionomie tout à fait étrange dans le mode chimique de leur constitution, aussi bien que dans leurs réactions caractéristiques.

Ce sont, ici, des combinaisons chlorées qui résistent à l'action de la potasse caustique, en solution bouillante; ailleurs, ce sont des formules discordantes qui échappent à toutes les lois de composition, et dont la bizarrerie est bien frappante depuis que le travail de M. J. Reiset, sur le protochlorure de platine ammoniacal, a permis de considérer toutes les combinaisons des oxydes métalliques avec l'ammoniaque comme des bases complexes formées de 1 équivalent d'oxyde métallique uni à 1, 2, ou 3 équivalents de gaz ammoniac.

Je me suis proposé de rechercher si ces anomalies étaient réelles ou apparentes.

Le résultat de nouvelles préparations suivies avec soin et appuyées sur des analyses nombreuses, a été quelquefois de corriger les formules anciennes, d'en introduire souvent qui étaient entièrement neuves, mais surtout de les lier toutes les unes aux autres. Plusieurs se rattachent, comme on va le voir, à un seul groupement : celui-ci semble d'abord assez

bizarre ; mais, une fois qu'on en admet l'existence, il suffit des règles chimiques les plus simples pour tout expliquer, formules et réactions. Ce groupement de nature spéciale n'est pas hypothétique ; il se réalise dans la formation même du bioxyde de mercure ammoniacal ; il s'isole et s'étudie sans difficulté.

A la série du groupement principal se rattachent d'autres séries dont je n'ai pu séparer le groupement initial ; mais formées suivant les mêmes règles, elles observent les mêmes lois de combinaison, et leur étude se fait avec la même clarté.

Enfin, ces divers groupements ammoniomercuriques sont constitués de manière à fournir l'extension la plus remarquable et la plus simple à la formule générale des combinaisons ammoniométalliques. Ces derniers rapports ne seront exposés que dans la discussion d'arrangement moléculaire et de nomenclature qui terminera ce travail. Je vais d'abord donner une histoire succincte des principaux composés ammoniomercuriques.

Oxyde ammoniomercurique.

On ignorait réellement la composition de cette substance curieuse, et les moyens qu'on appliquait à sa préparation la livraient dans des états très-variables. Certaines circonstances assez délicates qui se présentent dans la réaction même qui la produit expliquent les divergences et les incorrections sur lesquelles je n'ai pas l'intention d'insister. Je me bornerai à enregistrer les faits en produisant des détails suffisants, pour qu'on puisse, en cas de doute, observer de nouveau et choisir entre des assertions contraires.

Le moyen le plus commode de préparer l'oxyde de mercure ammoniacal consiste à traiter le bioxyde HgO par un grand excès d'ammoniaque liquide, qu'on a soin de rendre bien pure, exempte surtout de carbonate et de chlorhydrate, en la distillant sur de la chaux caustique, presque au moment de l'employer.

On pourrait encore partir de quelqu'un des sels ammoniomercuriels, qui seront décrits plus loin, et les traiter à chaud par un grand excès d'alcali caustique, tel que la potasse ou la soude. On obtient ainsi un oxyde ammoniomercurique jaunâtre, amorphe, qui reste pur après quelques lavages à l'eau.

Lorsqu'on emploie le premier procédé, la formation de l'oxyde ammoniacal présente quelques particularités intéressantes, suivant l'état de l'oxyde de mercure. Si l'oxyde est jaune et a été obtenu par voie humide, s'il est surtout récemment obtenu, l'action de l'ammoniaque est instantanée; la teinte jaune de l'oxyde mercurique pâlit beaucoup; il reste amorphe, et est de tout point semblable au produit que les alcalis caustiques séparent d'un sel ammoniomercurique. Mais si l'oxyde de mercure est sous la modification rouge et a été préparé par calcination, il résiste quelque temps à l'action de l'ammoniaque; il passe graduellement du rouge au jaune, et cette dernière teinte, à laquelle on n'arrive qu'après un contact de cinq à six jours et une agitation réitérée, est beaucoup plus foncée qu'avec l'oxyde jaune. Il est probable que certains analystes se sont arrêtés à une réaction incomplète de l'ammoniaque sur l'oxyde rouge, et ont ainsi agi sur un mélange d'oxyde simple et d'oxyde ammoniacal. Ainsi peut s'expliquer au moins la proportion de mercure qui se trouve, dans leurs chiffres, beaucoup trop forte, tandis que la proportion d'ammoniaque est beaucoup trop faible.

On remarque encore que l'oxyde rouge, transformé lentement, conserve sa forme cristalline après la réaction; cette forme, comme on le verra, peut résister encore plus tard à des mutations chimiques très-profondes.

Il faut avoir soin de remplir très-exactement d'ammoniaque caustique le flacon dans lequel se fait la combinaison; si l'air trouve accès, son acide carbonique est absorbé, et l'ammoniaque qui le prend, le cède bientôt à l'oxyde

ammoniomercurique qui se carbonate. Cette fixation d'acide carbonique est à peu près aussi rapide qu'avec la chaux lorsque l'oxyde est humecté avec de l'ammoniaque caustique ou avec de l'eau pure. L'oxyde blanchit alors, et le produit que MM. Fourcroy et Thenard ont décrit comme oxyde de mercure ammoniacal est un carbonate de la nouvelle base ammoniomercurique.

Néanmoins, lorsque la combinaison s'est faite, on peut très-bien laver, exprimer la substance et la laisser sécher quelque temps au-dessus d'un peu de chaux caustique. Si l'atmosphère était trop sèche, au-dessus de l'acide sulfurique, par exemple, la substance qui est jaune prendrait un autre aspect; elle se foncerait en couleur et changerait ainsi jusqu'à ce qu'elle fût tout à fait brune.

L'oxyde ammoniacal s'est simplement déshydraté en brunissant; puis il reste fixe dans sa constitution et inaltérable au contact de l'air. Cette déshydratation prend une marche particulière, suivant qu'on a fait usage, dans la préparation, d'oxyde jaune ou d'oxyde rouge. L'oxyde ammoniacal, provenant de l'oxyde jaune, est très-promptement déshydraté; celui qui provient de l'oxyde rouge, se déshydrate avec une lenteur extrême : aussi a-t-on tout avantage à partir de ce dernier pour déterminer l'eau d'hydratation. On arrive toujours néanmoins à un point fixe pour la proportion d'eau, en laissant durant huit ou dix jours l'oxyde bien exprimé au-dessus de la chaux caustique.

L'oxyde ammoniomercurique se décompose à la lumière et décrépite légèrement dans le mortier, sous le pilon qui le presse, sans que jamais aucun mouvement explosif se communique à la masse. Projeté sur des charbons ardents, il produit parfois un bruit assez fort, mais ce phénomène n'est pas constant; il parait dû à la formation d'un produit détonant particulier, accidentel dans la décomposition, peut-être, de l'azoture de mercure. Soumis à l'action ménagée de la chaleur, il abandonne une

quantité d'eau très-notable : cette perte d'eau, qui commence déjà dans un air très-sec, à la temperature ordinaire, est cependant nulle à o degré ; elle est complète à + 130 degrés. L'oxyde est alors d'un brun foncé, sans qu'il soit modifié dans sa constitution, autrement que par une soustraction d'eau. Dans quelques cas, la déshydratation a été sensiblement fractionnée ; la première perte se faisait au-dessus de l'acide sulfurique, et la seconde de + 100 à + 131 degrés.

Cet oxyde est insoluble dans l'eau et dans l'alcool ; l'ammoniaque caustique n'en dissout que des traces. Une solution froide de potasse caustique ne décompose pas la base hydratée ; mais si la solution est bouillante, il se dégage de l'ammoniaque, sans que pourtant la décomposition soit complète. La base brune anhydre est plus fixe encore ; elle n'est pas sensiblement attaquée par une forte lessive de potasse portée à l'ébullition : elle ne cède qu'à l'action de la potasse caustique en fusion, qui alors la détruit en azote, mercure métallique et bioxyde de mercure.

Cet oxyde ammoniomercurique se combine directement aux acides faibles ou énergiques ; ainsi il forme avec les acides oxalique et sulfurique, quel que soit leur degré de concentration, un oxalate et un sulfate régulièrement définis : il absorbe très-rapidement l'acide carbonique, et son carbonate, très-stable, est d'une composition constante qui correspond à celle de l'oxalate et du sulfate. Bien que la base soit très-complexe et renferme 4 équivalents d'oxyde de mercure et 1 équivalent d'ammoniaque, elle ne se combine qu'à un seul équivalent d'acides carbonique, oxalique ou sulfurique. La combinaison saline se fait instantanément, et la base hydratée enlève l'acide carbonique à l'atmosphère et au carbonate d'ammoniaque, à peu près comme le feraient la chaux et la baryte. Il est même presque impossible d'obtenir la base absolument exempte de carbonate ; ce mélange se reconnaît à plusieurs points jaunâtres qui

apparaissent dans la masse brune de la base anhydre. Ces points sont dus à du carbonate, qui ne change pas de couleur à la température à laquelle la base se déshydrate.

La base anhydre et la base déshydratée se dissolvent très-bien dans une solution chaude de nitrate d'ammoniaque ; il se fait un grand dégagement d'ammoniaque caustique, et, par le refroidissement, la liqueur dépose une abondante cristallisation blanche. Les derniers cristaux sont décomposables, par l'eau, en une poudre d'un jaune verdâtre, d'autant plus foncée que la décomposition s'effectue par une moindre quantité d'eau. Ces produits ne diffèrent pas sans doute de ceux que M. Mitscherlich a découverts.

La base anhydre ou hydratée se dissout également à chaud dans le chlorhydrate d'ammoniaque : la dissolution bouillante laisse dégager de l'ammoniaque et dépose ensuite une poudre blanche insoluble dans l'eau. Ce déplacement de l'ammoniaque caustique s'observe encore avec le sulfate, l'oxalate, l'acétate, et ces réactions, qui indiquent toutes une affinité énergique dans la base ammoniomercurique, donnent, en outre, naissance à plusieurs combinaisons faciles à étudier.

Les résultats analytiques conduisent à représenter très-exactement l'oxyde ammoniomercurique par

$$4\,HgO + AzH^3 + 2\,HO.$$

L'hydratation intermédiaire renferme

$$4\,HgO + Az\,H^3,$$

et la base anhydre chauffée à + 130 degrés ne contient plus que

$$3\,HgO, Hg\,Az\,H.$$

Les éléments antagonistes de l'oxyde et de l'ammoniaque ont éliminé dans ce dernier cas 1 équivalent d'eau. Pour représenter ce composé par un arrangement qui marque, jusqu'à un certain point, les modifications qu'il éprouve

en se déshydratant et aussi en se combinant, on peut disposer les éléments de la manière suivante :

$$(3\,HgO,\ Hg\,AzH^2) + 3\,HO;$$
$$(3\,HgO,\ Hg\,AzH^2) + HO;$$
$$3\,HgO,\ Hg\,AzH^2.$$

Voici maintenant les nombres fournis par l'analyse :

La composition théorique assigne aux éléments du premier hydrate les proportions suivantes :

		En centièmes.
Hg^4........	5000,0	85,62
Az.........	177,0	3,23
O^4.........	400,0	7,50 (O et H)
H^3.........	37,5	
2 HO.......	225,0	3,85
	5839,5	

Hydrate jaune ne changeant plus de poids dans une atmosphère séchée par la chaux :

Première analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes
1gr,594	1gr,369	85,85

Deuxième analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes
1gr,270	1gr,090	85,81

Troisième analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
0gr,643	0gr,550	85,53

Dosage de l'azote.

Substance.	Azote (correction faite)	En centièmes.
1gr,242	0gr,0396	3,18

De l'hydrate encore humide a été maintenu dans une atmosphère séchée par la chaux et saturée par du gaz ammoniacal jusqu'à ce que son poids fût rendu fixe par la dessiccation. Cette disposition avait pour objet de rechercher si la combinaison précédente était la seule que pût produire l'action directe de l'ammoniaque sur l'oxyde de mercure.

Dosage du mercure.

Substance	Mercure	En centièmes
gr 1,189	gr 1,013	85,19

Dosage de l'azote.

Substance.	Azote (correction faite)	En centièmes
gr 1,527	gr 0,05268	3,45

La déshydratation complète, à + 130 degrés, des deux bases précédentes est conforme au dosage de mercure et d'azote.

Première base chauffée à + 130 degrés jusqu'à ce que son poids demeure invariable :

Substance.	Perte	En centièmes
gr 1,2655	gr 0,070	5,53

Seconde base chauffée comme la première :

Substance.	Perte	En centièmes.
gr 1,198	gr 0,067	5,59

Le calcul indique 5,77.

Dans une préparation, la base hydratée ne perdant plus au-dessus de la chaux a été portée au-dessus de l'acide sulfurique; elle a bruni promptement et a perdu :

Substance.	Perte.	En centièmes
gr 2,164	gr 0,8115	3,75

Chauffée ensuite au bain d'alliage, elle a supporté une seconde perte de 2,35 pour 100.

Enfin le mercure et l'azote ont été dosés dans la base anhydre, ayant supporté une chaleur de + 130 degrés et amenée ainsi à un poids fixe.

La composition théorique donne pour nombre.

		En centièmes.
Hg^4	5000	91,05
Az	177	3,23
O^2	300	5,72
H^2	25	
	5502	100,00

DOSAGE DU MERCURE.

Première analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
2gr,320	2gr,0935	90,24

Seconde analyse.

Substance	Mercure.	En centièmes.
2gr,126	1gr,9555	90,57

DOSAGE DE L'AZOTE.

Première analyse.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
2gr,450	0gr,07105	2,90

Seconde analyse.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
1gr,742	0gr,04798	2,76

Il est important de noter que, dans l'analyse de ce composé ammoniacal, le dosage du mercure, par la méthode précédemment décrite, se fait avec explosion, si l'oxyde est hydraté ; il faut alors le mélanger avec du bicarbonate de soude. L'oxyde anhydre brun se décompose sans secousse et son analyse n'exige aucune précaution particulière.

Sels ammoniomercuriques.

Les faits qui caractérisent l'oxyde ammoniomercurique comme base figurent au nombre de ses propriétés essentielles. On a vu que cet oxyde balance les affinités les plus fortes et déplace l'ammoniaque de ses sels aussi nettement que peuvent le faire la chaux et la baryte. Les faits qui seront consignés dans ce nouveau paragraphe auront surtout pour objet général de montrer que le groupement moléculaire qui constitue la base $3HgO, HgAzH^2,3HO$ entre dans un assez grand nombre de combinaisons salines régulièrement constituées, à la manière d'une base ordinaire, et dans la proportion simple des oxydes énergiques. Cette base, en un mot, est très-complexe, et la somme entière des molécules

qui la composent sera équivalente de MO, c'est-à-dire d'un oxyde monoatomique.

Je signale de suite comme une condition très-importante et très-caractéristique de tous les sels ammoniomercuriques, que le groupement basique est déplacé de ses combinaisons salines par les alcalis caustiques. Mais la base elle-même reste intacte ; elle résiste, sans rien perdre de ses éléments, quelle que soit l'addition de soude ou de potasse, à moins, cependant, que la lessive alcaline ne soit très-concentrée et maintenue quelque temps à l'ébullition. C'est cette permanence de la combinaison intime d'ammoniaque et de bioxyde de mercure, qui avait fait croire que le précipité blanc et le turbith ammoniacal ne cèdent point à l'action décomposante de la potasse caustique. Les sels ne résistent pas en réalité ; mais la potasse se borne à s'emparer de l'acide : l'oxyde ammoniomercurique est éliminé à l'état d'hydrate jaune.

Je vais donner le tableau des composés qui se rattachent directement à l'oxyde ammoniomercurique; je passerai ensuite en revue, sous le chef de chaque acide, toutes les combinaisons salines que l'ammoniaque et le bioxyde de mercure peuvent former. Celles qui sont indépendantes du groupement principal seront résumées plus tard.

Base hydratée..........	$3HgO, HgAzH^2 + HO + 2HO$;
Hydrate intermédiaire..	$3HgO, HgAzH^2 + HO$;
Base anhydre..........	$3HgO, HgAzH^2$;
Sulfate................	$SO^3, 3HgO, HgAzH^2$;
Carbonate..............	$CO^2, 3HgO, HgAzH^2 + HO$;
Carbonate à 135 degrés.	$CO^2, 3HgO, HgAzH^2$;
Oxalate................	$C^2O^3, 3HgO, HgAzH^2$;
Nitrate................	$AzO^5, 3HgO, HgAzH^2, HO$, ou
	$AzO^5, 3HgO, HgAzH^2$;
Bromate................	$BrO^5, 3HgO, HgAzH^2$;
Iodate.................	$IO^5, 3HgO, HgAzH^2 + (IO^5, AzH^3, HO)$ [1];
Chlorure...............	$2HgO, HgCl, HgAzH^2$;
Autre chlorure.........	$3HgCl, HgAzH^2$;
Iodure.................	$2HgO, HgI, HgAzH^2$.

(1) L'*iodate du groupement* ammoniométallique ne se produit pas libre,

Sulfates ammoniomercuriques.

L'analyse que M. R. Kane a donnée du turbith ammoniacal est très-exacte; j'ai répété la préparation de cette combinaison, en suivant les indications anciennes, et les nombres que j'ai obtenus concordent parfaitement avec ceux du chimiste anglais. Je me contenterais de signaler cette concordance, si je n'avais fait quelques remarques dans l'action de l'ammoniaque caustique sur le sulfate mercurique.

En projetant peu à peu ce dernier sel dans l'ammoniaque caustique, on le voit disparaître complétement, et l'on peut ainsi en introduire une quantité énorme avec dissolution complète. Verse-t-on de l'eau dans cette liqueur ammoniacale; on donne aussitôt lieu à un précipité abondant qui consiste en turbith ammoniacal.

Si l'on introduit, dans l'ammoniaque caustique concentrée et refroidie, tout le sulfate mercurique qu'elle peut prendre, et qu'on abandonne ensuite cette dissolution à une évaporation lente, soit à l'air libre, soit en vase clos, au-dessus de l'acide sulfurique qui absorbe peu à peu l'ammoniaque exhalée, il se forme à la surface du liquide des croûtes cristallines, composées de petits cristaux durs et brillants, dans lesquels on constate encore la composition du turbith ammoniacal.

Mais si l'évaporation de la liqueur se fait dans une atmosphère close, séchée par de la chaux caustique et saturée par du gaz ammoniac, on obtient, au bout d'un temps assez long, au bout de quinze ou vingt jours et même de plusieurs mois, suivant la masse sur laquelle on opère, des cristaux volumineux, prismatiques, efflorescents, facilement fusibles par la chaleur, et tous décomposables par l'eau, mais variables dans leur composition.

---

comme les autres sels; il se trouvait combiné, dans l'analyse que j'en ai faite, avec 2 équivalents d'iodate d'ammoniaque.

Agit-on, en effet, sur 30 à 40 grammes d'ammoniaque caustique; le liquide se prendra, par l'évaporation, en une masse cristalline, efflorescente à la surface, qui, pulvérisée et portée au-dessus de l'acide sulfurique jusqu'à ce que son poids ne change plus, se représente invariablement par SO^3, HgO, AzH^3. Mais opère-t-on sur une quantité d'ammoniaque double et sépare-t-on les premiers cristaux qui se forment; on reconnaît à ceux-ci une composition différente. Je leur avais d'abord assigné pour formule

$$SO^3, AzH^3, HO + SO^3, 3HgO, HgAzH^2;$$

mais les mêmes proportions élémentaires peuvent s'indiquer plus simplement par

$$SO^3 + 2HgO + AzH^3.$$

Enfin, dans une troisième préparation, où j'employais une quantité d'ammoniaque plus forte encore, la première cristallisation a fourni à l'analyse des nombres qui s'accordent assez avec $SO^3 + 3HgO + AzH^3$.

Ces différences de composition tiennent-elles seulement à la quantité d'ammoniaque dans laquelle on projette le sulfate mercurique, ou bien à la saturation plus ou moins complète du liquide par l'ammoniaque caustique? je ne saurais le dire: la lenteur de ces préparations empêche de les répéter aussi souvent qu'on le voudrait pour soumettre les faits à un nouveau contrôle. La variation des produits est certaine, et je ne saurais rien affirmer ni préciser au delà des rapports qui existent entre les produits que j'ai analysés et les formules que j'indique.

Les nombres que je fournirai montreront d'ailleurs que la concordance avec les formules n'est pas toujours aussi rigoureuse qu'on pourrait le souhaiter.

Turbith ammoniacal; sulfate ammoniomercurique:

$$SO^3, 3HgO, HgAzH^2.$$

	Composition théorique.	En centièmes.
SO^3	501	8,34
Hg^4	5000	83,29
Az	177	2,94
O^3	300	5,43
H^3	25	
	6003	100,00

Turbith ammoniacal obtenu en précipitant par l'eau l solution ammoniacale de sulfate mercurique :

Dosage du mercure.

Substance	Mercure.	En centièmes
gr 1,40	gr 1,227	83,45

Dosage de l'acide sulfurique.

Premier dosage.

Substance.	Sulfate de baryte.	Acide sulfurique.	En centièmes.
gr 1,1545	gr 0,291	gr 0,0988	8,55

Second dosage.

Substance.	Sulfate de baryte.	Acide sulfurique.	En centièmes.
gr 1,642	gr 0,421	gr 0,144	8,76

Dosage de l'azote.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes
gr 1,5295	gr 0,049862	3,26

Turbith ammoniacal cristallisé par l'évaporation d'une solution ammoniacale saturée de sulfate mercurique, e abandonnée au-dessus de l'acide sulfurique :

Dosage du mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 2,456	gr 2,046	83,38

Dosage de l'acide sulfurique.

Substance.	Sulfate de baryte.	Acide sulfurique.	En centièmes.
gr 2,115	gr 0,5315	gr 0,1819	8,60

Dosage de l'azote.

Substance.	Azote (correction faite)	En centièmes
gr 1,364	gr 0,049862	3,26

40 centimètres cubes d'ammoniaque caustique ont reçu tout le sulfate de mercure qu'ils pouvaient dissoudre et ont été abandonnés ensuite dans une atmosphère close et sèche, saturée de gaz ammoniac : la masse cristalline, effleurie, séchée au-dessus de l'acide sulfurique et soumise à l'analyse, a donné les nombres qui suivent :

DOSAGE DU MERCURE.

Première analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,0905	gr 0,655	60,06

Seconde analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,255	gr 0,744	59,28

DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Première analyse.

Substance.	Sulfate de baryte.	Acide sulfurique.	En centièmes.
gr 1,1795	gr 0,886	gr 0,303	25,68

Seconde analyse.

Substance.	Sulfate de baryte.	Acide sulfurique.	En centièmes.
gr 1,224	gr 0,912	gr 0,3114	25,64

La formule

$$SO^3, HgO, AzH^3$$

est la seule qui donne des nombres assez rapprochés des précédents :

		En centièmes.
SO^3........	501	24,25
Hg.........	1250	60,51
O..........	100	} 15,24
Az.........	177	
H^3.........	57,5	
		100,00

70 centimètres cubes d'ammoniaque caustique ont été traités comme il vient d'être indiqué. Les premiers cristaux soumis à l'analyse ont fourni :

Dosage de mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,264	gr 0,923	73,04

Dosage de l'acide sulfurique.

Substance.	Sulfate de baryte.	Acide sulfurique.	En centièmes.
gr 2,125	gr 0,924	gr 0,316	14,87

Ces nombres s'accordent avec la formule

$$SO^3 + 2HgO + AzH^3,$$

formule dont la composition théorique est :

		En centièmes.
SO^3........	501	14,66
Hg^2........	2500	73,19
O^2........	200	} 12,15
Az........	177	
Hz........	37,5	
	3415,5	100,00

Enfin 90 centimètres cubes d'ammoniaque caustique ont été traités comme précédemment. Les premiers cristaux ont été également mis de côté et analysés :

Dosage du mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,101	gr 0,872	79,20

Dosage de l'acide sulfurique.

Substance.	Sulfate de baryte.	Acide sulfurique.	En centièmes.
gr 1,699	gr 0,617	gr 0,211	12,41

La seule formule qui convienne à ces nombres est celle de

$$SO^3 + 3HgO + AzH^3.$$

Ce serait le véritable turbith ammoniacal, puisqu'il se représenterait par du turbith, plus 1 équivalent d'ammoniaque ; et, par une coïncidence fort remarquable, la proportion d'acide sulfurique est aussi, dans le composé ammoniacal, notablement plus élevée que dans les nombres théoriques qui indiquent, en effet,

		En centièmes
SO^3...........	501	10,51
Hg^3...........	3750	79,36
O^3...........	300	10,13
Az...........	177	
H^3...........	37,5	
	4765,5	100,00

M. Lefort a reconnu, comme on le sait, qu'il était impossible de débarrasser le turbith $SO^3, 3HgO$ d'une interposition d'acide sulfurique, qui s'élève de 1 à 1,5 pour 100.

Je rappellerai encore, en terminant cette Note sur les sulfates ammoniomercuriques, que la base quadriatomique $4HgO, AzH^3$ se dissout, dans le sulfate d'ammoniaque, avec un vif dégagement d'ammoniaque caustique, et que la solution ne précipite pas par l'eau. Tous les composés précédents sont, au contraire, décomposés par l'eau; il est donc probable qu'il se forme là des produits différents de ceux qui viennent d'être indiqués. Lorsqu'on prépare le turbith cristallisé, on remarque aussi qu'après l'enlèvement des premières croûtes cristallines, celles qui suivent diffèrent d'aspect et contiennent, en effet, une proportion moindre de mercure. On est vraiment réduit à indiquer toutes ces circonstances; leur examen détaillé serait interminable.

Carbonate ammoniomercurique.

Ce sel se prépare très-bien en faisant arriver un courant d'acide carbonique dans de l'eau qui tient en suspension de l'oxyde ammoniomercurique. Ce dernier enlève aussi au bicarbonate de potasse tout l'acide carbonique qui lui est nécessaire pour se constituer à l'état de sel neutre. Il se fait dans tous les acides une poudre d'un jaune très-pâle que les lavages à l'eau froide ne décomposent pas. Le sel, bien desséché, résiste à une température de + 130 degrés. Au-dessus de ce point, la perte d'eau est très-sensible; elle est complète à 145 degrés, et la couleur du sel se fonce un peu après cette première modification. Si l'on continue de

chauffer, il se fait, de 180 à 200 degrés, une nouvelle perte d'eau accompagnée d'un dégagement très-prononcé d'ammoniaque ; la couleur devient d'un jaune très-intense, et il se forme un produit de nature particulière, qui retient tout l'acide carbonique et qui néanmoins ne fait plus effervescence avec les acides. L'acide chlorhydrique concentré seul réagit encore et détruit cette substance en dégageant un gaz dont la production s'accompagne d'une sorte de crépitation. Il se forme là sans doute quelque substance analogue au chlorure azomercurique découvert par M. Mitscherlich, ou à l'azoture de M. Plantamour ; la composition doit en être fort complexe, et son étude fournirait certainement des résultats très-curieux. On peut en dire autant de tous les produits qui se formeraient en chauffant, à température fixe, des sels ammoniomercuriques, soit à l'air libre, soit dans un courant de gaz ammoniac bien sec.

J'ai représenté le carbonate ammoniomercurique par

$$CO^2, 3HgO, Hg\,Az\,H^2 + HO.$$

Cette formule entraîne pour chiffres de composition :

		En centièmes.
4 Hg........	5000	84,88
Az........	177	3,00
O^4........	400	12,12 (O, H, CO²)
H^3........	37,5	
CO^2.......	275	
	5889,5	100,00

Les résultats analytiques que je vais transcrire s'accorderaient pourtant mieux, sauf une analyse, avec une formule qui n'admettrait qu'un demi-équivalent d'eau ; mais j'ai hésité à admettre cette disposition, qui ne se rencontre dans aucun autre sel de la série.

Carbonate obtenu directement par l'acide carbonique dissous dans l'eau et par la base :

Première analyse.

Substance	Mercure.	En centièmes
gr 1,636	gr 1,3975	85,42

Seconde analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1^{gr},566	1^{gr},339	85,50

Dosage de l'azote.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
1^{gr},426	0^{gr},04349	3,05

Carbonate préparé par la base et une solution de bicarbonate de potasse :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1^{gr},496	1^{gr},2745	85,19

Carbonate de préparation ancienne, dont le procédé de préparation n'est pas noté :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1^{gr},056	1^{gr},8935	84,61

Perte d'eau supportée par le même sel, à + 145 degrés :

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1^{gr},2755	0^{gr},023	1,80

Le calcul indique 1,90 pour 1 équivalent d'eau en dehors de la formule, et 0,97 pour un demi-équivalent.

Mais d'autres pertes d'eau, faites sur des produits séchés avec un soin particulier, ont fourni 1,01 et 1,13 pour 100. Ce centième d'eau est-il simplement de l'eau d'interposition, et doit-on formuler ce sel par

$$CO^2, 3HgO, HgAzH^2 ?$$

Est-ce un demi-équivalent d'eau à ajouter en dehors de la formule? Ou bien encore les soins apportés à la dessiccation ont-ils commencé la déshydratation d'un sel constitué avec 1 équivalent d'eau? Cette question est restée indécise pour moi.

Oxalate ammoniomercurique.

Pour préparer cette combinaison, on fait digérer avec de l'ammoniaque caustique en excès de l'oxalate mercurique

obtenu par double décomposition. Après une dig
assez prolongée, on lave le sel jusqu'à ce que les
n'aient plus de réaction alcaline.

C'est une poudre blanche, amorphe, qui fait expl
quand on la chauffe ; ce qui conduit à prendre, pour l
lyser, les mêmes précautions qu'avec l'hydrate amm
mercurique. L'explosion se fait sans qu'aucune perte
la précède. Ce sel est anhydre et se représente par

$$C^2O^3, 3HgO, HgAzH^2.$$

		En centièmes.
Hg^4...........	5000	84,00
Az............	177	2,97
O^3............	300	
H^2............	25	13,03
C^2O^3..........	450	
	5952	100,00

Dosage du mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
1gr,863	1gr,581	84,86

DOSAGE DE L'AZOTE.

Première analyse.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
1gr,360	0gr,0415	3,05

Seconde analyse.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes
1gr,052	0gr,0327	3,10

Iodate ammoniomercurique.

L'iodate de bioxyde de mercure, traité comme l'ox
donne un produit différemment constitué. Les nombr
j'ai obtenus pour le mercure et pour l'azote permett
le représenter exactement comme une combinais
1 équivalent d'iodate ammoniomercurique avec 2 éq
lents d'iodate d'ammoniaque.

Le produit d'ailleurs ne supporte aucune perte d'e

la chaleur ; au voisinage de 180 degrés, il se décompose brusquement en produisant une quantité considérable de biiodure de mercure.

Les résultats analytiques ont été les suivants :

DOSAGE DU MERCURE.

Première analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,5375	gr 0,6175	39,64

Seconde analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,220	gr 0,484	39,66

Le dosage du mercure réclame les mêmes précautions que tous les produits détonants, précédemment indiqués.

DOSAGE DE L'AZOTE.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 1,430	gr 0,06435	4,50

En calculant la formule complexe

$$IO^5, 3HgO, HgAzH^2 + 2(IO^5, AzH^3O),$$

on trouve que les nombres théoriques seront :

Pour le mercure.........	40,22 pour 100 ;
Pour l'azote...........	4,27 pour 100.

Cette composition fait soupçonner l'existence de plusieurs autres combinaisons qu'on obtiendrait en variant le mode de préparation.

Je ferai remarquer qu'elle est exactement correspondante à une combinaison nitrique décrite par M. Mitscherlich, laquelle se représente par

$$AzO^5, 3HgO, HgAzH^2, HO + 2(AzO^5, AzH^3, HO).$$

L'équivalent d'eau qu'on trouve en plus dans le composé de M. Mitscherlich existe peut-être dans la combinaison iodique ; mais le dosage du mercure et de l'azote ne permettait point de prononcer sur son absence ou sa pré-

sence; peut-être aussi cet équivalent d'eau ne se trouve-t-il pas dans la combinaison nitrique. Le doute existe de part et d'autre et laisse subsister le rapprochement.

Nitrates et acétates ammoniomercuriques.

Les analyses nombreuses que M. Soubeiran, M. Mitscherlich et M. R. Kane ont exécutées sur les combinaisons de l'ammoniaque avec les nitrates de mercure, m'ont dispensé de reprendre ce sujet. Leurs résultats s'accordent parfaitement avec la disposition générale des formules ammoniomercuriques. Il n'en est qu'une qui s'en écarterait; elle a été assignée, par M. Kane, à un produit qu'il considère seulement comme probable. Je n'y attacherai pas plus d'importance qu'il ne l'a fait lui-même. Il m'a semblé, toutefois, que cette combinaison de couleur jaune, obtenue en faisant agir l'ammoniaque caustique en grand excès, sur le nitrate mercurique, pourrait bien n'être pas distincte de la base ammoniomercurique. La proportion de mercure, dans la combinaison probable de M. Kane, s'écarterait peu de celle qui renferme la base; et si l'azote n'a pas été dosé, cette formule est extrêmement douteuse. L'acétate de mercure, traité par un excès d'ammoniaque, ne donne aussi pour produit que de l'oxyde ammoniomercurique; ce qui s'explique, peut-être, par la disposition de l'acétate de mercure dissous à se décomposer en bioxyde. Comme la même disposition se montre dans le nitrate, elle expliquerait aussi un résultat semblable.

A part l'examen très-détaillé des composés que forment l'ammoniaque et le bichlorure de mercure, je n'ai pas donné de plus longs développements à l'étude des combinaisons ammoniomercuriques. En empruntant aux chimistes habiles que je viens de citer, les formules qu'on leur doit sur les nitrates ammoniomercuriques, et en puisant, d'autre part, dans deux travaux intéressants où M. Rammelsberg a donné la composition du bromate et celle de l'iodure am-

moniomercuriques, je me suis trouvé en possession d'un nombre suffisant de composés bien définis. J'ai pu dresser un cadre analytique des plus complets, et arriver à une liaison satisfaisante de tous ces produits entre eux, en même temps qu'à un rapport simple de leurs formules, avec le système entier des bases minérales.

VII. — *Précipités formés par le bichlorure de mercure et l'ammoniaque.*

En voyant de l'ammoniaque caustique dans du bichlorure de mercure en solution aqueuse, il se fait aussitôt un précipité blanc qui augmente par l'addition de l'alcali volatil et ne disparaît pas dans un excès de réactif. On obtient encore un précipité blanc lorsqu'on fait tomber inversement et goutte à goutte la solution de sublimé dans l'ammoniaque. Si l'on prend séparément chaque produit formé dans un excès de l'eau ou de l'autre réactif, on est porté, au premier examen, à les confondre ensemble. Tous deux, en effet, d'une égale blancheur, se suspendent de même dans le liquide auquel ils communiquent un aspect émulsif; et si on les examine au microscope, ils se présentent l'un et l'autre sous forme de globules arrondis, disséminés et d'une ténuité extrême. Mais la composition chimique est loin de confirmer cette identité apparente : pour peu que les conditions où se fait le mélange viennent à changer, la composition change aussi ; et si l'on fait intervenir l'influence des lavages à l'eau froide ou à l'eau chaude, les variations seront extrêmes. La proportion du mercure oscillera entre 76 et 85,5 pour 100 ; celle du chlore entre 7,5 et 21 ; et celle de l'azote entre 3 et 6.

On comprend les difficultés que présente l'étude de combinaisons nombreuses, qui ne se dissolvent point, ne se subliment point, ne forment aucun hydrate, ne perdent par l'application ménagée de la chaleur que des quantités

insignifiantes de bichlorure de mercure ; qui, de plus, n'affectent jamais l'état cristallin, et se confondent, par leur forme, au microscope aussi bien qu'à l'œil nu. Il m'a semblé néanmoins qu'il serait utile de rechercher quelques règles pour isoler des termes constants et bien distincts, au milieu de tous ces produits liés par une parenté physique très-étroite : comme l'analyse élémentaire était le seul guide, j'en ai épuisé toutes les ressources, et chaque composé obtenu dans des conditions bien définies a fourni le dosage de la totalité, ou du plus grand nombre de ses éléments. Quant aux circonstances de la préparation, elles offraient le point le plus délicat à régler.

Quelques principes que j'ai cru devoir adopter dans la formation de ces produits ne se justifieront que par l'impossibilité absolue de recourir à ceux dont l'usage est consacré : je vais en donner de suite une idée.

Je suppose qu'on précipite le bichlorure de mercure en solution aqueuse par une quantité minime d'ammoniaque, versée peu à peu ; le produit très-insoluble qui se forme, étant recueilli sur un filtre, et séché sans aucun lavage préalable, ne devra-t-il pas être considéré comme un produit distinct, s'il diffère considérablement, par sa composition, 1° du composé que l'on obtiendra en le lavant ensuite à l'eau froide ; 2° du composé que l'on obtiendra en le lavant à l'eau chaude ?

Or, c'est précisément ce qui se remarque en versant à froid l'ammoniaque caustique, non carbonatée et très-pure, dans une solution aqueuse de bichlorure de mercure. On obtient un premier précipité qui renferme 76,04 pour 100 de mercure et 21,53 pour 100 de chlore. Lave-t-on le premier précipité à l'eau froide, jusqu'à ce que celle-ci cesse d'agir sur lui ; on arrive à un composé qui contient 84,43 pour 100 de mercure et 11,5 pour 100 de chlore. Enfin emploie-t-on l'eau bouillante usqu'aux dernières limites de son action ; le composé sublimé ne contient plus que 7,57 pour 100

de chlore, tandis que la proportion de mercure s'élève à 85,54.

Le premier précipité ne peut être modifié dans sa composition que par une légère interposition du bichlorure dissous qui l'imprègne; il est facile d'en tenir compte; mais, en allant de suite au delà de ce précipité, pour ne s'arrêter qu'au produit qui résulte des lavages à l'eau froide ou à l'eau chaude, on perdrait une succession de phénomènes qui peut devenir essentielle, et qui sert, en effet, pour interpréter la constitution de ces différentes combinaisons.

Il peut arriver aussi que les lavages à l'eau froide se bornent à enlever la matière interposée; mais alors l'analyse entre le produit brut et le produit lavé n'indique que de faibles différences. Ce cas s'observe lorsqu'on verse goutte à goutte le bichlorure de mercure dans l'ammoniaque caustique maintenue en grand excès. Les lavages à l'eau froide ne le modifient point; l'eau chaude, au contraire, apporterait une modification profonde.

On doit comprendre que cette analyse des précipités immédiats, non lavés, n'a de valeur que par sa comparaison avec l'analyse des produits qui résultent du lavage.

Cette méthode combinée avec l'emploi successif de chaque réactif en excès, avec la température de ces mêmes réactifs au moment des mélanges, avec les lavages par l'eau froide ou par l'eau chaude, m'a servi à fixer le nombre et la nature des composés que j'ai reconnus dans l'action réciproque de l'ammoniaque et du bichlorure de mercure.

J'ai constaté qu'il existait un terme constant, obtenu par les lavages à l'eau chaude indépendamment de toutes les autres conditions. Peu importent les proportions et le mode du mélange; dès que l'eau chaude intervient, et qu'on épuise son action, on obtient le chlorure de la base ammoniomercurique, HgO^2, $HgCl$, $HgAzH^2$.

C'est par cette combinaison que je commencerai la revue

des produits que forment l'ammoniaque caustique et le s
blimé.

Chlorure ammonimercurique. — La formation de
produit a déjà été indiquée dans l'action de la potasse cau
tique sur le précipité blanc proprement dit; mais il
prend naissance, dans cette réaction, que par des circon
stances fortuites. La potasse change, en effet, le chloru
lui-même en base ammoniométallique.

Ce chlorure se distingue par sa couleur jaune; examin
au microscope, il se compose, comme les autres produi
chlorammomercuriques, de globules arrondis, dissémin
et d'une grande ténacité.

Le procédé de préparation le plus expéditif consiste
verser une solution de bichlorure dans l'ammoniaque cau
tique et à traiter le précipité par l'eau bouillante jusqu
ce qu'il soit d'un jaune intense.

La composition théorique s'exprime par

$$2\,HgO,\ Hg\,Cl,\ Hg\,Az\,H^2.$$

		En centièmes.
Hg^4	5000	85,54
Cl	443	7,57
Az.........	177	3,03
O^2.........	200	3,86
H^2.........	25	
	5845	100,00

L'expérience a fourni les nombres suivants :

I. Chlorure ammonimercurique obtenu en versant
l'ammoniaque caustique dans une solution bouillante
bichlorure de mercure, jusqu'à cessation du précipité, et
lavant ensuite le précipité par l'eau bouillante :

Dosage du mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 2,401	gr 2,063	85,92

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 1,320	gr 0,1048	7,93

Dosage de l'azote.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 2,303	gr 0,07591	3,40

Chlorure ammonimercurique préparé en versant à l'ammoniaque caustique en excès dans le bichlorure ercure, lavé ensuite à l'eau chaude :

Dosage du mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,842	gr 1,581	85,83

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 2,452	gr 0,18635	7,59

I. Chlorure ammonimercuriuue précipité en versant ammoniaque caustique dans du bichlorure bouillant, itenu en excès; le précipité est ensuite lavé à chaud :

Dosage du mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,075	gr 0,920	85,58

Dosage de l'azote.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 2,695	gr 0,08085	3,00

V. Chlorure ammonimercurique précipité par l'am-iaque caustique dans une solution refroidie de bichlo- de mercure; le précipité est ensuite décomposé par bouillante :

Dosage du mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes
gr 0,855	gr 0,736	86,08

hlorure ammonimercurique trichloré. — Ce composé ient en versant peu à peu l'ammoniaque caustique dans solution aqueuse de bichlorure de mercure, qu'on a

soin de laisser en grand excès jusqu'à la fin de la réaction. Il offre, avec le produit précédent $2HgO, HgCl, HgAzH^2$, un rapport de constitution bien remarquable: tout l'oxygène se trouve remplacé par du chlore; il renferme, par conséquent, $3HgCl, HgAzH^2$. C'est encore, si l'on veut, du précipité blanc $HgCl, HgAzH^2$, plus 2 équivalents de bichlorure de mercure; mais il paraît plus simple de le rapporter au groupement de la base ammoniomercurique, qui remplace successivement tout son oxygène par du chlore:

$$(3HgO), HgAzH^2;$$
$$(2HgO, HgCl) HgAzH^2;$$
$$(3HgCl) HgAzH^2.$$

La composition théorique lui assigne pour chiffres élémentaires:

		En centièmes.
Hg^4	5000	76,55
Cl^3	1329	20,34
Az	177	3,11
H^2	25	
	6531	100,00

Une solution de bichlorure médiocrement concentrée a donné:

Dosage du mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,198	gr 0,911	76,04

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 0,692	gr 0,149	21,53

L'interposition d'une petite quantité de bichlorure de mercure a diminué le chiffre du mercure et élevé celui du chlore; cette interposition est encore plus notable lorsque la solution de bichlorure est au maximum de concentration. Deux analyses faites dans ce dernier cas ont fourni pour le mercure les nombres qui suivent:

Première analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,145	gr 0,864	75,45

Seconde analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,262	gr 0,954	75,58

Précipité blanc. — Chlorure ammonimercurique monochloré.

Avant de fixer la nature du produit qu'on obtient en lavant à l'eau froide le composé précédent, il est nécessaire d'établir la composition des précipités qui se forment dans le cas où le bichlorure est introduit dans un excès d'ammoniaque caustique.

Le précipité qui se produit dans cette dernière circonstance est blanc. La composition qu'il prend au moment même où il se forme ne change pas par le lavage à l'eau froide ; et, en général, il offre une stabilité particulière qui explique comment il a été distingué entre tous les composés que forment l'ammoniaque et le bichlorure de mercure. Ce produit n'est autre, en effet, que le précipité blanc, très-bien analysé par M. Robert Kane, et désigné sous le nom de *chloramidure mercurique*.

La composition théorique est :

		En centièmes.
Hg^2...........	2500	79,49
Cl............	443	14,08
Az...........	177	5,56
H^2............	25	0,77
	3145	100,00

Le dosage de trois éléments présente une coïncidence parfaite avec les nombres théoriques.

Précipité blanc obtenu en versant le bichlorure de mercure, goutte à goutte, dans un grand excès d'ammoniaque caustique, et en lavant ensuite à l'eau froide :

Dosage du mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,782	gr 1,408	79,01

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 2,252	gr 0,3207	14,15

DOSAGE DE L'AZOTE.

Première analyse.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 2,452	gr 0,13997	5,71

Seconde analyse.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 2,582	gr 0,147739	5,72

Un précipité blanc, préparé comme le précédent, mais séparé seulement sur un filtre, exprimé et non lavé, a fourni les proportions suivantes de mercure, chlore et azote:

Dosage du mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 2,352	gr 1,827	77,67

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 1,227	gr 0,1949	15,26

Dosage de l'azote.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 2,262	gr 0,136978	6,10

La proportion, moindre pour le mercure, et plus forte, au contraire, pour le chlore et l'azote, dénote l'interposition d'une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque, que les lavages à l'eau froide enlèvent, ainsi que le démontrent les nombres de l'analyse précédente.

Plusieurs résultats analytiques m'ont fait reconnaître la permanence des proportions qui entrent dans la composi-

tion du précipité blanc : lorsque je n'avais pas encore déterminé les conditions simples, mais nécessaires de sa pureté, *l'introduction du bichlorure dans l'ammoniaque caustique en excès et le lavage du précipité à l'eau froide,* j'obtenais toujours des nombres très-rapprochés de ceux que j'ai inscrits, mais qui n'étaient pourtant pas satisfaisants.

Dans les cas où je faisais le mélange des réactifs d'une manière inverse, je constatais les modifications les plus profondes. Les précipités fournis, par exemple, en versant l'ammoniaque dans le bichlorure en excès variaient de 75,5 à 84,68 pour 100, suivant que la dissolution de bichlorure était plus ou moins chaude au moment du mélange, suivant que le précipité était plus ou moins lavé à l'eau froide. Je ne transcrirai pas ici ces analyses assez nombreuses ; je me bornerai à consigner le dosage du produit qu'on obtient en versant l'ammoniaque, goutte à goutte, dans une solution refroidie de bichlorure maintenue en grand excès, et en lavant ensuite le précipité à l'eau froide.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,060	gr 0,895	84,43

Autre préparation.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,169	gr 0,990	84,68

Dosage du chlore.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,792	gr 0,157	8,76

Ces nombres ne peuvent s'accorder qu'avec une formule assez complexe qui renfermerait 1 équivalent de précipité blanc et 2 équivalents du chlorure de la base ammoniomercurique,

$$\text{HgCl, Hg Az H}^2 + 2(2\,\text{HgO, HgCl, Hg Az H}^2).$$

Les nombres que donne la théorie sont, en effet :

		En centièmes.
Hg^{10}	12500	84,26
Cl^{2}	1329	8,95
Az^{2}	531	
H^{6}	75	6,79
O^{4}		
	14835	100,00

Ce groupement complexe n'a pas moins de tendance à se produire que le précipité blanc, toutes les fois que le bichlorure est en excès. C'est ainsi qu'il se forme encore lorsque le bichlorure de mercure est en solution bouillante, et peu importe, dans ce dernier cas, que le précipité soit ou non lavé à l'eau froide.

Ce chlorure ammoniomercurique complexe n'est pas la seule combinaison qui puisse exister entre le précipité blanc et le chlorure ammoniomercurique proprement dit: en effet, si l'on verse le bichlorure de mercure bouillant dans l'ammoniaque caustique en excès, et qu'on lave à l'eau froide, on ne forme plus du précipité blanc, mais un autre composé complexe dans lequel le précipité blanc est en proportion très-forte.

Ce composé, auquel j'ai assigné pour formule

$$4(HgCl, Hg\,AzH^2) + 2\,HgO, HgCl, Hg\,AzH^2,$$

a fourni à l'analyse :

Dosage du mercure.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 2,420	gr 1,955	80,78

Dosage du chlore.

Substance.	Chlore.	En centièmes.
gr 1,908	gr 0,233	12,21

DOSAGE DE L'AZOTE.

Première analyse.

Substance.	Azote.	En centièmes
gr 2,968	gr 0,149362	5,03

Seconde analyse.

Substance.	Azote (correction faite).	En centièmes.
gr 3,950	gr 1,19266	4,80.

DOSAGE DU MERCURE. — (Autre préparation.)

Première analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,945	gr 1,590	81,74

Seconde analyse.

Substance.	Mercure.	En centièmes.
gr 1,904	gr 1,560	81,84

La composition calculée sur la formule précédente renferme :

		En centièmes.
12 Hg.......	15000	81,41
5 Cl.........	2215	12,02
5 Az.........	885	4,80
2 O.........	200 }	1,77
10 H.......	125 }	
		100,00

Les deux groupements complexes qui viennent d'être décrits se distinguent par une teinte légèrement jaunâtre. Il est probable que ce ne sont pas les seuls produits de cette nature qui peuvent prendre naissance, en modifiant l'action réciproque de l'ammoniaque et du sublimé; mais je me suis borné à établir l'existence de deux composés qui résultent de circonstances bien définies. J'ai supprimé des analyses assez nombreuses qui m'auraient permis de construire encore des formules différentes des précédentes. Le principe que je veux établir n'y aurait rien gagné ; et j'avais la chance de prendre des mélanges pour des combinaisons.

En résumé, l'action réciproque de l'ammoniaque caustique et du bichlorure de mercure conduit à deux groupements ammoniomercuriques essentiels : l'un est biatomique, l'autre quadriatomique.

Le premier ne comprend qu'un terme :

$$HgCl, HgAzH^2,$$

le second renferme deux termes :

$$1^o.\ 3(HgCl), HgAzH^2;$$
$$2^o.\ (2HgO, HgCl)HgAzH^2.$$

La combinaison de ces deux groupements l'un avec l'autre produit deux groupements complexes :

$$1^o.\ HgCl, HgAzH^2 + 2(2HgO, HgCl, HgAzH^2);$$
$$2^o.\ 4(HgCl, HgAzH^2) + 2HgO, HgCl, HgAzH^2.$$

On remarque qu'en prenant l'ammoniaque en excès, le précipité blanc tend à se produire, ou bien est remplacé par un groupement complexe dans lequel il intervient encore en forte proportion ; en d'autres termes, le groupement biatomique se forme de préférence. Lorsqu'au contraire, c'est le bichlorure de mercure qui est en excès, le groupement quadriatomique apparaît plutôt que l'autre, et c'est encore à ce dernier qu'aboutissent tous les composés chlorammoniomercuriques lorsqu'ils sont lavés à l'eau bouillante.

Toutes ces combinaisons pourraient, il est vrai, se représenter par l'association de groupements biatomiques unis en proportions variables : en faisant intervenir, par exemple, $2HgCl$, $2HgO$, et $HgCl, HgAzH^2$, on aurait la série suivante :

$$HgCl, HgAzH^2;$$
$$2HgCl + HgCl, HgAzH^2;$$
$$2HgO + HgCl, HgAzH^2;$$
$$2HgO + 2HgCl, HgAzH^2;$$
$$2HgO + 5HgCl, HgAzH^2.$$

Mais une pareille disposition aurait l'inconvénient sinon de rompre, au moins de compliquer et d'obscurcir les relations numériques qui existent entre ces dernières combinaisons et les sels ammoniomercuriques précédemment décrits.

VIII. — *Formule générale des composés mercuriels, et constitution des bases polyatomiques.*

Il n'y aurait aucune utilité à résumer ici la conclusion que renferment les trois premiers paragraphes de ce travail sur la distillation du mercure, sa pureté, son dosage, son équivalent et l'isomérie de son bioxyde. Tout ce qui concerne les oxydochlorures, le bichlorure de mercure et son mode d'affinité, compose également un article à part, sur lequel je n'insisterai pas davantage.

Mais, dans la revue des sels mercuriels, je me suis contenté de faire connaître leur composition; et, quand il s'est agi des combinaisons ammoniacales, à peine ai-je indiqué leurs relations immédiates.

Il est facile néanmoins de classer les sels de bioxyde de mercure.

Leur formule est en corrélation simple avec la formule des combinaisons ammoniacales qui en proviennent.

Ces deux catégories ne réclament pas un arrangement exceptionnel au milieu des combinaisons salines, mais elles s'unissent au système général des bases minérales par l'application de principes nouveaux que je me suis efforcé déjà plusieurs fois de faire prévaloir.

Enfin il est peut-être convenable de représenter dans la nomenclature, maintenant qu'elles sont démontrées par l'expérience et qu'elles se multiplient chaque jour, les compositions élémentaires si complexes, si variées et souvent si rapprochées, que présentent les sels basiques.

Tel est le sentiment que j'ai puisé dans l'étude des faits précédents et que j'ai l'espoir de faire partager, en remettant sous les yeux les faits eux-mêmes réduits à leurs formules, qui suffisent en ce moment pour les discuter

Je placerai d'abord à la suite l'un de l'autre les grou-

pements simples qui concourent par leur union à former le groupement salin. Cette première disposition ne doit entraîner aucune idée systématique; elle n'a d'autre objet que de comparer plus clairement entre elles les formules qui s'appuient sur un même acide.

Acide nitrique et oxyde mercurique :

$AzO^5 + HgO + 2HO$;
$AzO^5 + HgO + \frac{HO}{2}$;
$AzO^5 + 2HgO + HO$;
$AzO^5 + 3HgO + HO$;
$AzO^5 + 3HgO + HO$;
$AzO^5 + 3HgO$.

Acide sulfurique et oxyde mercurique :

$SO^3 + HgO$;
$SO^3 + 3HgO$.

Acide chromique et oxyde mercurique :

$CrO^3 + 3HgO$;
$CrO^3 + 4HgO$.

Acide iodique et oxyde mercurique :

$IO^5 + HgO$.

Acide carbonique et oxyde mercurique :

$CO^2 + 3HgO$;
$CO^2 + 4HgO$.

Acide oxalique et oxyde mercurique :

$C^2O^3 + HgO + \frac{HO}{2}$.

Acide acétique et oxyde mercurique :

$C^4H^3O^3 + HgO + \frac{HO}{2}$.

Bichlorure de mercure (acide chlormercurique) *et oxyde mercurique :*

$HgCl + 2HgO$;
$HgCl + 3HgO$;
$HgCl + 4HgO$.

J'applique à ces combinaisons les règles que j'ai développées au sujet des sels de magnésie, et j'y distingue quatre groupes qui renferment : le premier, des sels à oxyde monoatomique, SO^3, HgO; IO^5, HgO; le second, des sels à oxyde biatomique, $AzO^5, (HgO)^2$; $HgCl, (HgO)^2$; le troisième, des sels à oxyde triatomique, $SO^3, (HgO)^3$; $CrO^3, (HgO)^3$; enfin le quatrième, des sels à oxyde quadriatomique, $CO^2, (HgO)^4$; $CrO^3, (HgO)^4$.

En vertu de cette disposition, la plupart des sels que je viens de citer, $SO^3, (HgO)^3$; $CO^2, (HgO)^4$, aussi bien que SO^3, HgO, figurent parmi les sels neutres : 2, 3 ou 4 molécules de bioxyde de mercure y sont combinées intimement et groupées de manière à ne posséder jamais, malgré cette agrégation multiple, que la valeur d'un seul équivalent. On aura en réalité quatre quantités chimiques égales dans les quatre groupements basiques qui composent les sels mercuriques :

Oxyde monomercurique...	$HgO = MO$,	type d'oxyde monoatomique;
Oxyde bimercurique......	$(HgO)^2 = MO$,	*id.*
Oxyde trimercurique......	$(HgO)^3 = MO$,	*id.*
Oxyde quadrimercurique..	$(HgO)^4 = MO$,	*id.*

C'est à peu près ainsi qu'en chimie organique, des carbures d'hydrogène qui sont multiples l'un de l'autre, ou qui renferment des sommes de carbone et d'hydrogène fort inégales, entrent cependant en relation avec une quantité constante de chlore, d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique.

On pourrait varier encore la définition, en disant que les molécules d'un oxyde métallique se groupent 2 à 2, 3 à 3, 4 à 4, 6 à 6, etc., sans que la capacité de saturation cesse de s'exprimer par l'unité.

La tendance des oxydes polyatomiques à former des sels acides sert à interpréter les formules dans lesquelles on remarque la présence d'un demi-équivalent d'eau. Que l'on

double la somme des équivalents contenus dans

$$AzO^5, HgO, \frac{HO}{2}; \quad C^2O^3, HgO, \frac{HO}{2}; \quad C^4H^3O^3, HgO\frac{HO}{2},$$

et l'on aura les équations suivantes :

$$AzO^5(HgO)^2, AzO^5, HO = 2\left(AzO^5, HgO, \frac{HO}{2}\right);$$

$$C^2O^3, (HgO)^2, C^2O^3, HO = 2\left(C^2O^3, HgO, \frac{HO}{2}\right);$$

$$C^4H^3O^3, (HgO)^2, C^4H^3O^3, HO = 2\left(C^4H^3O^3, HgO, \frac{HO}{2}\right).$$

Ces trois sels compteront comme sels biatomiques acides, et cette constitution aura l'avantage de s'accorder avec leur mode de production, puisqu'ils ne prennent naissance qu'en présence d'un excès d'acide; elle s'accordera, en outre, avec l'action de l'eau qui décompose les nitrates et acétates acides, tandis qu'elle ne détruit pas les bioxolates.

Quant aux dénominations qui doivent traduire ces différentes dispositions moléculaires, on les forme sans peine en se servant de règles à peu près consacrées en nomenclature. On emploie d'abord la désinence adjective que M. Berzelius a proposée depuis si longtemps pour distinguer les oxydes d'un même métal et les sels qui les contiennent : oxyde mercureux, pour désigner le protoxyde de mercure; sulfate et nitrate mercureux, pour ses combinaisons avec les acides sulfurique et nitrique; oxyde mercurique et sulfate mercurique, pour le bioxyde et son sulfate. Mais en même temps on fait précéder la dénomination adjective des particules bi, tri, quadri, et qui indiquent l'état polyatomique de la base.

Pour qu'on juge de l'application de cette nomenclature, je vais dresser une liste des quatre groupes que je reconnais dans les sels mercuriques, et dénommer ceux-ci.

PREMIER GROUPE. — *Oxyde monoatomique.*

Sulfate mercurique...............	$SO^3, HgO;$
Iodate mercurique...............	$IO^5, HgO.$

DEUXIÈME GROUPE. — *Oxyde biatomique.*

Nitrate bimercurique............	$AzO^5, AO; (HgO)^2$;
Nitrate bimercurique acide polyhydraté......................	$AzO^5, (HgO)^2; AzO^5, 4HO$;
Nitrate bimercurique acide monohydraté......................	$AzO^5, (HgO)^2; AzO^5, HO$;
Acétate bimercurique acide.......	$C^4H^3O^3, (HgO)^2; C^4H^3O^3, HO$;
Oxolate bimercurique acide ou bioxolate bimercurique...........	$C^2O^3, (HgO)^2; C^2O^3, HO$;
Chlormercurate bimercurique.....	$HgCl, (HgO)^2$.

TROISIÈME GROUPE. — *Oxyde triatomique.*

Sulfate trimercurique.............	$SO^3 (HgO)^3$;
Chromate trimercurique..........	$CrO^3, (HgO)^3$;
Carbonate trimercurique..........	$CO^2, (HgO)^3$;
Nitrate trimercurique hydraté.....	$AzO^5, HO; (HgO)^3$;
Nitrate trimercurique anhydre....	$AzO^5, (HgO)^3$;
Chlormercurate trimercurique.....	$HgCl, (HgO)^3$.

QUATRIÈME GROUPE. — *Oxyde quadriatomique.*

Chromate quadrimercurique......	$CrO^3, (HgO)^4$;
Carbonate quadrimercurique......	$CO^2, (HgO)^4$;
Chlormercurate quadrimercurique.	$HgCl, (HgO)^4$.

On a vu plus haut (p. 363) que tous les termes d'une série équiatomique pourraient se lier par des réactions aussi certaines, aussi suivies que celles qui caractérisent une série de protosels ou de bisels d'un même métal.

En formulant les nitrates, j'ai constamment rapporté à l'acide l'eau d'hydratation, j'ai eu deux raisons pour cela : la première, c'est que l'oxyde mercurique est invariablement anhydre ; la seconde, c'est que l'acide nitrique est toujours hydraté, et particulièrement fixé à 1 équivalent d'eau qu'il tend à introduire dans quelques groupements.

Dans le nitrate acide monohydraté ou polyhydraté, j'ai attribué toute l'eau au second équivalent d'acide : ainsi j'ai formulé

$$AzO^5, (HgO)^2; AzO^5, 4HO,$$

et

$$AzO^5, (HgO)^2; AzO^5, HO.$$

C'est qu'en effet, après avoir reconnu, dans l'étude des

constitutions hydriques, que l'union de deux groupements tendait à diminuer le nombre de leurs molécules primitives, j'ai cru constater encore, dans les combinaisons successives, que la diminution portait principalement sur le groupement le plus complexe.

Ces deux faits généraux se mettent en pleine évidence dans la formation des oxalates de potasse.

L'acide oxalique dissous est uni, pour le moins, à 3 équivalents d'eau; la potasse dissoute est également polyhydrique; que l'oxalate neutre se forme, et le sel ne contiendra plus qu'un seul équivalent d'eau, C^2O^3, HO, KO (*); l'élimination d'eau est de suite énorme de part et d'autre: les deux groupements primitifs ont perdu une partie de leurs molécules constitutives.

Que le bioxalate se produise, et le second équivalent d'acide oxalique, $C^2O^3, 3\,HO$, s'ajoutera en entier au groupement déjà composé, à l'oxalate neutre $C^2O^3, HO; KO$, tandis que celui-ci abandonnera dans la combinaison l'équivalent d'eau qu'il avait retenu; on aura ainsi le bioxalate $C^2O^3, KO; C^2O^3, 3\,HO$.

Maintenant, qu'on passe au quadroxalate, et le même mécanisme de composition se répétera : addition intégrale de 2 molécules d'acide oxalique, $C^2O^3, 3\,HO$, et élimination partielle de l'eau contenue dans le bioxalate : d'où la formule

$$C^2O^3, KO; C^2O^3, HO + 2\,(C^2O^3, 3\,HO).$$

Les règles de nomenclature et d'arrangement symbolique que je propose pour les sels mercuriels me semblent si bien assises, que je n'hésite pas à les répéter, en formulant une proposition essentielle que je ferai suivre de quelques corollaires.

(*) Je reporte l'équivalent d'eau restant, sur l'acide oxalique, qui, en toute occasion, ne le cède que très-difficilement, tandis que la potasse se déshydrate presque toujours en entier du moment où elle s'incorpore aux groupements salins.

Plusieurs molécules d'un même oxyde métallique, tel que MgO; CuO; HgO; PbO, *se groupent* 2 *à* 2, 3 *à* 3, 4 *à* 4, 6 à 6, *etc., dans les combinaisons salines, et leur somme, traduite en valeur d'équivalent, représente toujours l'unité.*

I. Ces équivalents multiples prennent le nom d'*équivalents polyatomiques* : 2 molécules réunies constituent les équivalents biatomiques; 3 molécules, les équivalents triatomiques; 4 molécules, les équivalents quadriatomiques, etc.

II. Pour appliquer cette nomenclature aux oxydes métalliques en particulier, on donne à la racine du métal les désinences *eux* ou *ique*, unanimement adoptées pour exprimer les degrés d'oxydation des métalloïdes; et l'on fait précéder l'adjectif métallique des particules bi, tri, quadri, etc.

III. Un oxyde polyatomique forme tantôt un sel neutre, tantôt un sel acide; souvent l'un et l'autre.

IV. Dans les sels neutres, à base polyatomique, l'acide a pu entrer en combinaison, en conservant sa constitution hydrique.

V. Dans les sels acides, à base polyatomique, le second équivalent acide fait pénétrer d'ordinaire avec lui un de ses degrés d'hydratation.

J'arrive aux combinaisons ammoniomercuriques.

Leurs rapports avec les sels précédents ne se comprennent que par une connaissance exacte des règles qui président à la formation de plusieurs sels ammoniométalliques bien définis.

M. J. Reiset a reconnu, en suivant l'étude des combinaisons ammoniacales du protochlorure de platine, qu'on pouvait produire deux séries distinctes dans lesquelles AzH^3, ou $2AzH^3$, combinés à PtO, formaient deux groupements basiques. Dans cette combinaison intime de 1 ou 2 équivalents d'ammoniaque avec 1 équivalent de protoxyde de platine, les groupements primitifs AzH^3 et PtO per-

daient leurs propriétés habituelles, donnaient naissance, entre autres produits, à un oxyde soluble, déliquescent, doué d'une véritable alcalinité, puis se rattachaient, dans leur ensemble, à deux séries salines faciles à étendre, et aussi nettes dans leurs formules que régulières dans leur réaction.

C'est ainsi qu'ont été composés les deux premiers groupes ammoniométalliques clairement définis et simplement interprétés.

En transportant le même point de vue aux autres combinaisons ammoniométalliques, il est facile d'y reconstruire des groupes analogues.

L'oxyde d'argent ammoniacal, par exemple, n'a pas été isolé ; mais, en rapprochant les sels ammonioargentiques, on constate les combinaisons suivantes :

Sulfate.....	$SO^3, AgO, 2AzH^3$ (par voie humide) ;
Nitrate.....	$AzO^5, AgO, 2AzH^3$ (par voie humide) ;
Séléniate...	$SeO^3, AgO, 2AzH^3$,
Chromate...	$CrO^3, AgO, 2AzH^3$;
Iodure.....	$AgI, 2AzH^3$.
Sulfate.....	SO^3, AgO, AzH^3 (par voie sèche).
Nitrate.....	$AzO^5, AgO, 3AzH^3$ (par voie sèche) ;
Chlorure...	$AgCl, 3AzH^3$ (par voie sèche).

Ainsi, les sels d'argent se placent à côté des protosels de platine, se combinent comme eux à 1 ou 2 équivalents d'ammoniaque, et, de plus, forment un troisième groupe où la combinaison se fait avec 3 équivalents d'ammoniaque.

Il serait facile de disposer des tableaux analogues et plus étendus avec les sels de cuivre et de zinc : M. R. Kane a fourni pour cela des matériaux précieux, qui serviront toujours à dresser l'inventaire des combinaisons ammoniacales ; mais le mode d'union simple que je signale au sujet de l'argent, du cuivre, du zinc, se constate également avec le cadmium, le nickel, le cobalt, le manganèse, le cuivre

(protoxydé) et le palladium (1). Toutes leurs combinaisons ammoniacales se forment par l'addition de 1, 2 ou 3 équivalents d'ammoniaque : de sorte qu'on peut énoncer très-simplement la loi qui préside à l'association de l'ammoniaque et des oxydes métalliques ou de leurs sels, en disant que 1 *équivalent d'oxyde ou de sel se combine intimement à* 1, 2 *ou* 3 *équivalents d'ammoniaque*.

Il convient d'ajouter que tantôt l'oxyde ammoniométallique se séparera facilement, offrira de la stabilité dans l'association de ses éléments, et réagira avec l'énergie des alcalis, ainsi qu'on l'observe dans la base découverte par M. J. Reiset ; que tantôt il sera mobile, instable, soumis à des conditions d'existence tout à fait exceptionnelles, comme l'ont remarqué MM. Malaguti et Sarzeau dans la production de l'oxyde ammoniocuprique ; que tantôt, enfin, suivant la remarque des mêmes chimistes sur l'oxyde ammoniozincique, la base ne pourra s'isoler de sa dissolution ammoniacale. Mais, dans toute disposition, les sels ammoniométalliques présenteront des caractères nouveaux, tranchés, distincts de ceux qui appartiennent aux sels anhydres ou hydratés. Les alcalis et leurs carbonates ne précipiteront souvent plus la dissolution de ces métaux qui appartiennent

(1) La même règle est certainement applicable aux combinaisons de M. Gros, qui furent trouvées des premières. Tous les composés que ce chimiste a décrits supposent l'existence d'une série qui reposerait sur les bisels de platine, comme les séries de M. J. Reiset reposent sur les protosels. On observe toutefois, dans les sels de M. Gros, quelques particularités : chaque sel régulièrement constitué contient 2 équivalents d'acide pour 1 équivalent de la base non isolée jusqu'ici, $PtO^2, 2AzH^3$, et se trouve en outre uni au chlorure de la base hypothétique $PtCl^2, 2AzH^3$. Ainsi le nitrate a pour formule

$$(2AzO^5; PtO^2, 2AzH^3) + (PtCl^2, 2AzH^3).$$

On trouverait sans doute quelque relation importante entre cette disposition toute exceptionnelle et la composition des sels platiniques encore si mal connus. Il ne serait pas impossible qu'il y eût un groupement basique composé de $PtO^2, PtCl^2$, et susceptible de se combiner intégralement aux acides.

pourtant tous aux sections inférieures. Le fer ne déplacera plus le cuivre ni l'argent ; le cyanoferrure de potassium fera apparaître des précipités inattendus. Dans toutes les réactions de double échange, l'acide du sel ammoniométallique suivra ses règles accoutumées, tandis que le groupement antagoniste, oxyde et ammoniaque, conservera son association intime, et marchera dans son ensemble, au gré de ses lois propres.

Il est inutile de rappeler qu'on observe au plus haut degré, dans le groupement ammoniomercurique que j'ai particulièrement étudié, ces caractères essentiels des séries ammoniométalliques. Jusqu'à quel point, maintenant, leur applique-t-on aussi la loi de composition que j'ai formulée ?

Si les bases polyatomiques ont une existence réelle, si ce n'est point une hypothèse vaine, d'admettre que 2, 3, 4 ou 6 molécules d'un même oxyde peuvent représenter la même quantité chimique qu'une seule molécule du même oxyde, on pressent que ce groupement multiple, mis en présence de l'ammoniaque, va prouver son agrégation intime. S'il ne possède, en effet, que la valeur des groupements simples, tels que PtO, AgO, ZnO, CuO, il devra comme eux s'unir à 1, 2 ou 3 équivalents d'ammoniaque, et, malgré ce nouvel entassement moléculaire, sa capacité de saturation ne changera pas davantage. C'est précisément ce qui s'observe dans les combinaisons ammoniomercuriques : l'ammoniaque vient encore *s'ajouter* à 2, 3 et 4 équivalents de bioxyde, et la valeur chimique demeure invariable.

Seulement l'équivalent, qui est composé du côté du mercure, est toujours simple du côté de l'ammoniaque ; c'est la disposition la moins compliquée qui se réalise, et les sels monomercurique, bimercurique, trimercurique et quadrimercurique ne s'associent jamais qu'un seul équivalent d'ammoniaque.

Avant de reproduire les composés ammoniomercuriques

dans un nouveau cadre, qui montrera avec quelle exactitude parfaite ils rentrent tous dans la loi de composition générale, je voudrais résoudre une autre difficulté : leur assigner des noms régulièrement formés.

Si honorable que soit pour leurs auteurs la découverte des séries ammoniométalliques, aucun chimiste ne prétend sans doute inaugurer, à leur occasion, une nomenclature patronymique (1).

Mais on trouve ici un embarras particulier. Depuis quelques années, on a attaché beaucoup d'importance à certaines circonstances qui accompagnent la combinaison de l'ammoniaque. Les trois équivalents d'hydrogène que contient AzH^3 peuvent être mis tous trois en dehors du composé ammoniacal, par le fait de leur union avec même nombre d'équivalents d'oxygène, de chlore ou de brome que leur présente le groupement antagoniste. Lorsque tout l'hydrogène est éliminé, l'azote restant se classe au même titre que le chlore et le soufre et compose un azoture; mais, lorsque l'élimination ne porte que sur 1 ou 2 équivalents d'hydrogène, de manière à laisser pour reste AzA^2 ou AzH, on applique au produit de la réaction des dénominations qui reposent sur une supposition gratuite jusqu'ici. On admet que AzH^2 équivaut à O; Cl; I, on lui donne le nom d'*amide*, et il forme des amidures analogues aux oxydes, aux chlorures; on admet en outre que AzH est l'équivalent de O^2; Cl^2; I^2, on l'appelle *imide*, et il forme même des imidures. Ces noms introduits au moment où les radicaux organiques étaient en grande faveur feraient croire que AzH^2 et AzH sont des principes chimiques distincts qui s'isolent, dont on observe l'affinité directe, ou de double échange, ou qui tout au moins se déplacent par des radicaux plus énergiques, par l'oxygène, le chlore; mais en réalité on ne connaît rien de semblable.

(1) Ce sont les désignations de base de M. Gros, de corps de M. Reiset, que j'entends repousser, ainsi que toutes celles qui leur ressembleraient.

Quand on parvient à reconstruire AzH^2 ou AzH dans un groupement complexe, ces deux termes signifient que l'ammoniaque s'y est combinée intimement, qu'elle a fait disparaître 1 ou 2 équivalents de chlore ou d'oxygène, et que l'ammoniaque reparaîtra si l'on s'adresse à des réactifs appropriés. Chaque élimination d'hydrogène indique un rapprochement plus complet entre les deux groupements opposés qui s'unissent et se pénètrent de plus en plus : c'est ce côté tout expérimental que je voudrais faire passer dans la nomenclature, en remplacement des *amides* et *imides*. Je suis loin d'y attacher une grande importance ; mais, comme ce mode d'union se rencontre dans les composés ammoniomercuriques, j'ai tâché de l'exprimer.

J'ai mis à profit le grand nombre de syllabes que contient le mot ammoniaque ; par le retranchement successif de ses dernières syllabes, j'ai indiqué l'élimination successive de l'hydrogène et de l'élément antagoniste. Mais, pour commencer par les cas les plus simples et les plus fréquents, je dirai d'abord que je fais précéder l'adjectif métallique, *platinique, zincique, cupreux* ou *cuprique*, de la racine entière *ammonio*, lorsque tous les éléments de l'ammoniaque restent unis à ceux de l'oxyde ou du sel.

Voici des exemples :

Sulfate ammoniozincique.........	SO^3; ZnO, AzH^3;
Sulfate ammoniocuprique.........	SO^3; CuO, AzH^3;
Oxyde ammonioplatineux.........	PtO, AzH^3;
Iodure ammonioplatineux.........	PtI, AzH^3.

Si l'équivalent d'ammoniaque se double ou se triple, on placera les particles *bi* et *tri* avant *ammonio* :

Sulfate biammonioplatineux.......	SO^3; PtO, $2AzH^3$;
Hydrate biammoniocuprique.......	CuO, $2AzH^3$; 4HO;
Nitrate triammonio argentique.....	AzO^5; AgO, $3AzH^3$;
Iodure triammoniacobaltique......	CoI, $3AzH^3$.

Quand l'oxyde est polyatomique, et que les éléments de l'ammoniaque demeurent intacts, la dénomination se forme toujours de même :

Chlorure ammoniobizincique......	$(ZnCl)^2$, AzH^3;
Sulfate ammoniotrimercurique....	SO^3; $(HgO)^3$, $AzH^3{}_4$
Nitrate ammoniobimercurique.....	AzO^5; $(HgO)^2$, AzH^3;
Oxyde biammoniotricuprique......	$(CuO)^3$, $2AzH^3$; 6HO.

Maintenant l'ammoniaque élimine-t-elle 1 ou 2 équivalents d'hydrogène; on retranche même nombre de syllabes sur *ammonio*, et l'on forme *ammoni* pour AzH^2, *ammo* pour AzH :

Sulfate ammoniquadrimercurique.....	SO^3; $(3HgO, HgAzH^2)$;
Chlorure ammoniquadrimercurique...	$(3HgCl, HgAzH^2)$;
Oxychlorure ammoniquadrimercurique.	$(2HgO, HgCl, HgAzH^2)$;
Chlorure ammonibimercurique..	$HgCl$, $HgAzH^2$.

Les composés organiques, en vertu de leur tendance à produire des combinaisons intimes, se forment souvent avec élimination de 2 équivalents d'hydrogène; mais on n'en possède jusqu'ici aucun cas en chimie minérale.

Je vais faire l'application de cette nomenclature aux combinaisons ammoniomercuriques qui offrent, en ce moment, le cadre le plus étendu et les séries les plus variées.

Oxydes.

Hydrate ammonioquadrimercurique.....	$(HgO)^4$, AzH^3, 2HO;
Oxyde ammonioquadrimercurique	$(HgO)^4$, AzH^3;
Oxyde ammoniquadrimercurique.......	$(3HgO, HgAzH^2)$.

Chlorures.

Chlorure ammoniomercurique.........	$HgCl$, AzH^3;
Chlorure ammoniobimercurique........	$(HgCl)^2$, AzH^3;
Chlorure ammonibimercurique.........	$HgCl$, $HgAzH^2$;
Chlorure ammoniquadrimercurique.....	$(3HgCl, HgAzH^2)$;
Oxychlorure ammoniquadrimercurique...	$(2HgO, HgCl, HgAzH^2)$.

Chlorures doubles.

Chlorures ammonibi- et quadrimercuriques...	1°. $HgCl, HgAzH^2 + 2(2HgO, HgCl, HgAzH^2)$; 2°. $2(HgCl, HgAzH^2) + 2HgO, HgCl, HgAzH^2$.

Iodures.

Iodure ammoniomercurique............	HgI, AzH^3;
Iodure ammoniobimercurique...........	$(HgI)^2$, AzH^3;
Oxyiodure ammoniquadrimercurique	$2HgO$, HgI, $HgAzH^2$.

Sulfates.

Sulfate ammoniomercurique............	SO^3; HgO, AzH^3;
Sulfate ammoniobimercurique...........	SO^3; $(HgO)^2$, AzH^3;
Sulfate ammoniotrimercurique..........	SO^3; $(HgO)^3$, AzH^3;
Sulfate ammoniquadrimercurique........	SO^3; (3HgO, $HgAzH^2$).

Nitrates.

Nitrate ammoniobimercurique..........	AzO^5; $(HgO)^2$, AzH^3;
Nitrate ammoniotrimercurique..........	AzO^5; $(HgO)^3$, AzH^3;
Nitrate ammoniquadrimercurique.......	AzO^5; (3HgO, $HgAzH^2$);
Nitrate double d'ammoniaque et d'oxyde ammoniquadrimercurique.............	$2(AzO^5, AzH^3, HO)$ $+ AzO^5, 3HgO, HgAzH^2$.

Iodate.

Iodate double d'ammoniaque et d'oxyde ammoniquadrimercurique.............	$2(IO^5, AzH^3, HO)$ $+ IO^5, 3HgO, HgAzH^2$.

Bromate.

Bromate ammoniquadrimercurique.......	BrO^5; (3HgO, $HgAzH^2$).

Carbonate.

Carbonate ammoniquadrimercurique.....	CO^2; (3HgO, $HgAzH^2$).

Oxalate.

Oxalate ammoniquadrimercurique........	C^2O^3; (3HgO, $HgAzH^2$).

Ainsi, vingt-cinq composés ammoniomercuriques, qui offrent toute la variété possible, et sont actuellement les seuls qu'on connaisse, se rangent, sans exception, à la loi de combinaison de l'ammoniaque avec les oxydes métalliques et leurs sels; à savoir que 1 *équivalent d'oxyde ou de sel se combine intimement à* 1, 2 *ou* 3 *équivalents d'ammoniaque.* Et c'est toujours le cas le plus simple qui se présente dans les sels mercuriels : union d'un seul équivalent d'ammoniaque avec le groupement mercurique : peu importe que celui-ci soit monaotomique, HgO, HgCl, HgI; ou bien biatomique, 2HgO, 2HgCl, 2HgI; ou bien triatomique, 3HgO, etc.

Je ferai remarquer encore qu'à l'exception d'un très-petit nombre, les sels mercuriques sont anhydres, tandis

que ces mêmes sels, qui refusent de se combiner à l'eau, s'unissent constamment à l'ammoniaque. On ne voit donc aucun moyen d'introduire ici une disposition symétrique entre l'eau et l'ammoniaque. Cette harmonie numérique de $Az H^2,H$ avec OH était un des principaux arguments de la théorie des amides : celle-ci trouvait déjà un démenti formel dans la constitution des sels d'argent qui sont tous anhydres, et qui néanmoins s'associent tous à l'ammoniaque avec une merveilleuse facilité.

Si les dénominations que je propose sont utilement applicables aux groupements basiques, elles s'étendront avec un égal avantage aux groupements acides.

Je suis bien convaincu que chaque disposition moléculaire établie pour les bases possède une disposition réciproque parmi les acides, et j'ai déjà eu lieu d'appliquer à ces derniers les mêmes définitions générales et les mêmes dénominations d'acides monoatomiques, hydriques et polyatomiques.

Il n'y a qu'une étude suivie qui puisse prononcer sur les rapprochements secondaires.

Quoi qu'il en soit, j'espère avoir inspiré dès maintenant des doutes fondés sur plusieurs idées systématiques qui dominent l'étude des combinaisons salines. On ne discutera plus, à moins d'un parti pris, sur la composition des sels, sur l'arrangement intérieur de leurs éléments, avec un seul type de combinaison figuré par 1 équivalent d'acide uni à 1 équivalent de base RO^3,MO. Dans une discussion sérieuse, dans un enseignement conforme aux faits, il faudra déclarer que sur quinze combinaisons de bioxyde de mercure avec les acides, on n'en trouve que deux qui se soumettent à l'ancienne formule. Passe-t-on à un autre ordre de composés, on reconnaît que les sels de magnésie varient profondément entre eux : à la place du groupement monoatomique $Mg O$, qui est rare, on rencontre fréquemment

la combinaison des acides les plus divers avec les groupements hydriques ou triatomiques :

$$MgO, 6HO;$$
$$MgO, 4HO;$$
$$MgO, HO;$$
$$(MgO)^3 \text{ (*)}.$$

(*) Dans un travail minéralogique étendu (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 319, *von* M. J.-C. Poggendorff), M. Th. Scheerer a envisagé le rôle de l'eau dans un grand nombre de minéraux, d'une manière neuve et qui n'est point indifférente à la question du polyatomisme, et surtout de l'hydratation, telle que je l'ai conçue. M. Scheerer a d'abord reconnu que deux substances appartenant aux aluminosilicates magnésiens, la cordiérite, qui ne contient que 1,02 pour 100 d'eau, et l'aspasiolithe, minéral nouveau qui en renferme jusqu'à 6,70, sont, malgré ces proportions d'eau si différentes, isomorphes entre elles. Les rapports de ces deux minéraux sont si intimes, qu'ils ont absolument la même forme cristalline; que sur un même morceau on trouve la transition d'un minéral à l'autre, et que même on observe des cristaux qui consistent, en partie, en cordiérite, en partie, en aspasiolithe.

Il est impossible de penser à aucune altération ou décomposition, car tout est aggloméré dans l'état le plus normal, et le pseudomorphisme ne saurait intervenir dans cette circonstance, ainsi que le démontre M. Scheerer dans une discussion fort habile.

Cherchant ensuite à s'expliquer ces rapports de la cordiérite et de l'aspasiolithe, M. Scheerer admet que l'eau peut remplacer la magnésie isomorphiquement, et que ce remplacement se fait de telle façon, que 3 équivalents d'eau, 3HO, se substituent à 1 équivalent de magnésie, MgO.

Plus loin l'auteur fait remarquer que, par cette même supposition, on arrive à rapprocher très-bien la serpentine de l'olivine; il ajoute que l'olivine est une serpentine hydratée, et que pour la constitution fondamentale, la serpentine est à l'olivine ce que l'aspasiolithe est à la cordiérite.

Dès lors, M. Scheerer a élargi le champ de la discussion, et, passant en revue un grand nombre de silicates et d'aluminosilicates qui renferment la magnésie ou ses oxydes congénères (protoxydes de fer et de manganèse, oxydes de zinc, cobalt, nickel, etc.), il établit comme conclusion générale, que 1 *atome de magnésie, ou de ses oxydes congénères, peut être suppléé isomorphiquement par* 3 *atomes d'eau.*

Voici maintenant la connexion étroite qui existe entre les conclusions de M. Scheerer et celles que j'ai données au sujet des bases polyatomiques et hydriques.

Si l'on rapproche la magnésie triatomique, 3MgO, de la magnésie hydrique, à 6 équivalents d'eau, MgO, 6HO, que j'ai considérées l'une et l'autre comme équivalentes de MO, type général des oxydes monoatomi-

A l'extrémité opposée de la série magnésienne, parmi les sels de cuivre, on constate des exceptions sans nombre : le sulfate anhydre SO^3, CuO n'existe que dans des conditions particulières de dessiccation et de température; et depuis le Mémoire de M. Denham Smith, on compte huit autres formes de combinaisons, dans lesquelles SO^3 se trouve en rapport avec CuO. Le nitrate de cuivre anhydre n'a jamais

---

ques, on reconnaîtra que dans la base hydromagnésique, MgO, 6HO, 6 équivalents d'eau tiennent la même place que 2 MgO, dans la base trimagnésique. On a en effet, d'un côté :

$$\left.\begin{array}{c}\mathrm{MgO}\\ \mathrm{MgO}\\ \mathrm{MgO}\end{array}\right\} = 3\,\mathrm{MgO};$$

et, d'un autre côté,

$$\left.\begin{array}{c}\mathrm{MgO}\\ 3\,\mathrm{MgO}\\ 3\,\mathrm{MgO}\end{array}\right\} = \mathrm{MgO},6\,\mathrm{HO};$$

c'est-à-dire que 3 équivalents d'eau suppléent 1 équivalent de MgO. Or cette conclusion est celle de M. Scheerer, qui démontre de plus que l'isomorphime existe, dans le règne minéral, entre ces deux quantités chimiques que j'ai trouvées équivalentes entre elles. Je me suis borné à exprimer l'égalité ; et, par deux généralisations très-distinctes, en suivant l'un et l'autre une voie différente, nous avons exprimé, M. Scheerer et moi, le même fait chimique.

Je suis convaincu que si les faits de constitution hydrique offrent dans les minéraux autant de variété que dans les produits artificiels du laboratoire, M. Scheerer sera forcément amené à modifier sa formule générale, et à dire par exemple que 3 MgO *est isomorphe de* MgO, 6HO. Déjà il a été conduit à admettre une autre relation isomorphique de l'eau, en examinant du même point de vue les minéraux qui contiennent l'oxyde de cuivre, et à dire que 1 *atome d'oxyde de cuivre est remplacé isomorphiquement par 2 atomes d'eau.* Ce qui revient, dans le système que j'adopte, à reconnaître qu'il existe un oxyde de cuivre triatomique, 3CuO, isomorphe d'un oxyde de cuivre hydrique, CuO, 4HO.

La formule de M. Scheerer varierait à l'infini, si l'on cherchait à en faire l'application aux sels dont l'hydratation est déjà déterminée avec une exactitude suffisante; et lorsqu'il a voulu en faire usage dans un travail à part, pour classer les hydrocarbonates de magnésie, il a mis en évidence toutes les difficultés de son hypothèse.

pu être produit; on n'a pu combiner encore 1 équivalent d'acide hydriodique avec moins de 6 équivalents d'oxyde de cuivre; les oxalates de ce métal sont restés inextricables, malgré l'habileté bien reconnue de M. Graham, qui s'y est appliqué. Il serait très-facile d'étendre ces prétendues anomalies offertes par l'oxyde de cuivre, en examinant ses autres combinaisons, carbonates, iodates, chromates, acétates.

Entre les deux termes extrêmes de la série magnésienne, l'oxyde de cuivre et l'oxyde de magnésium, les sels intermédiaires de zinc, de cadmium, de manganèse, de fer, de cobalt, le nickel, ne se rallieront probablement pas mieux au type monoatomique des combinaisons salines.

Je n'insiste pas : les faits sont assez nombreux pour montrer qu'il ne s'agit plus d'anomalies.

Maintenant les recherches que j'ai faites justifient-elles des dénominations générales, et une tentative de nomenclature, si restreinte qu'elle soit? Malgré ce qu'on apporte de temps et de persévérance dans un pareil sujet; malgré ce qu'on y trouve de concours utile, on demeure toujours convaincu qu'on a fait peu de chemin, et que l'espace à parcourir est immense : mais j'avais été frappé vivement du vague, de l'incohérence et de l'insuffisance radicale des dénominations appliquées aux sels basiques ; je sentais qu'on était, de ce côté, à peu près au point où Lavoisier nous avait laissés sur l'ensemble des constitutions salines. On savait que plusieurs équivalents de base se combinent, en différents cas, à un seul équivalent d'acide, à peu près comme on avait su, dans le principe, que le sel se compose d'un oxyde et d'un acide. On s'arrêtait au même fait primitif : c'était évidemment une ignorance égale. Il fallait, en d'autres termes, faire pénétrer la loi des proportions au milieu de ces relations confuses, y démêler des correspondances numériques et en découvrir la règle.

Du moment où j'entrevoyais des traits généraux et ca-

ractéristiques, je devais m'efforcer de les reproduire, et je n'ai négligé aucun moyen, pas même celui de la nomenclature.

Il est vrai qu'on ne dénomme plus en chimie, c'est un usage tombé en désuétude. La nomenclature dualistique, surtout, est un vieil instrument auquel on se garde de toucher; mais on en cherche vainement un autre. Persuadé, cependant, que dans une science de faits et d'objets réels, un mot nouveau est toujours nécessaire pour compléter l'idée d'une nouvelle existence, j'ai repris les règles anciennes de nos premières dénominations chimiques : il m'a semblé qu'elles n'étaient pas si défectueuses, et qu'avec une somme de syllabes, un peu forte j'en conviens, cette nomenclature proscrite et attaquée me permettait de déclarer de suite le rang que j'assigne aux bases polyatomiques, de signaler leur importance et leur généralité, et d'appeler sur elles un large contrôle d'expériences.

EXPÉRIENCES STATIQUES SUR LA DIGESTION;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Dans le cours de mes recherches sur le développement de la graisse dans les animaux, j'eus occasion de constater que du riz retiré du gésier d'un canard cédait à l'éther notablement plus de matière grasse qu'il n'en renfermait avant d'avoir séjourné dans cet estomac. Cette observation était, au reste, assez peu importante, parce que cet accroissement dans la proportion des principes gras pouvait dépendre de ce que l'amidon avait été absorbé plus rapidement que l'huile, qui se serait en quelque sorte concentrée dans la partie de l'aliment qui, jusque-là, avait résisté à la digestion. Cependant, ayant reconnu, depuis, que le chyme sec de l'intestin grêle du même animal contenait près de 5 pour 100 de graisse, bien que le riz digéré n'en présentât que quelques millièmes, je crus devoir examiner ces faits avec attention; car non-seulement ils indiquaient que les divers principes immédiats sont absorbés par les organes digestifs avec des pouvoirs fort différents, mais, de plus, ils étaient de nature à faire supposer que, dans certaines circonstances, la graisse, répartie dans les produits de la digestion, pouvait bien excéder celle qui se trouvait dans la nourriture : et, dans ce cas, il y avait à rechercher si la matière grasse dérivait de la fécule ou de l'albumine qui entrent, l'une et l'autre, dans la composition du riz.

Tels sont les motifs qui m'ont fait entreprendre les expériences dont je vais présenter les résultats; en les exécutant, j'ai eu particulièrement en vue de comparer le poids de la matière alimentaire ingérée, au poids de la matière digérée ou en voie de digestion, afin d'en conclure, par différence, celui de la matière assimilée dans l'organisme, ou éliminée par les voies respiratoires. Les conséquences

auxquelles je suis arrivé me semblent devoir jeter quelque lumière sur plusieurs points, encore fort obscurs, de la nutrition.

Mes observations ont été faites sur des canards. Dans les recherches de ce genre, il y a beaucoup d'avantage à pouvoir ingérer les aliments, afin de ne rien laisser à la volonté de l'animal, chez lequel la répugnance à prendre telle ou telle nourriture n'est pas toujours surmontée par le sentiment de la faim.

La méthode que j'ai généralement suivie, consistait à priver les canards de nourriture pendant trente-six heures, en leur laissant de l'eau à discrétion; alors on les gavait, puis on les plaçait dans une boîte disposée de telle sorte, qu'il devenait facile de recueillir les déjections. Après un certain nombre d'heures, indiqué dans la description de chaque expérience, on tuait l'animal, et l'on retirait des divers organes les matières qui s'y rencontraient. On pesait ces matières avant et après leur dessiccation, et elles étaient ensuite traitées par l'éther; on reprenait par l'eau chaude le résidu laissé par la dissolution éthérée, afin d'enlever les substances solubles : c'est alors seulement qu'on pesait la matière grasse, après l'avoir parfaitement desséchée. Les déjections, toujours très-aqueuses, ont été dosées à l'état sec; lavées et séchées de nouveau, on les traitait par l'éther; quelquefois on a extrait l'acide urique du résidu insoluble dans l'eau.

Pour atteindre le but que je m'étais proposé, il devenait indispensable de connaître, afin d'en tenir compte, la matière renfermée dans les intestins au commencement de chaque expérience, alors que l'animal avait passé un jour et demi sans manger. J'ai dû aussi déterminer le poids des déjections émises pendant l'inanition, et doser la graisse contenue dans ces matières. Ces recherches préliminaires ont permis de constater ce fait curieux, qu'un oiseau qui ne prend que de l'eau a néanmoins dans ses intestins une

quantité de substance sèche qui ne diffère pas considérablement de celle qui s'y trouve lorsque l'animal est abondamment nourri.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

Canard tué après trente-six heures d'inanition.

On a trouvé : dans le ventricule succenturié, une très-petite quantité d'une substance jaune, gluante, acide ; dans le gésier, quelques grains de sable. L'intestin grêle se trouvait rempli d'une matière tirant au brun, très-homogène, sensiblement acide et ayant la consistance du miel. Le gros intestin et le cloaque étaient vides à peu près. Les *cœcums* contenaient une matière peu fluide, d'un vert foncé et d'une odeur fétide. Les déjections rendues dans les dernières vingt-quatre heures ont pesé, sèches, $2^{gr},74$. On a retiré :

	Humide.	Sec.	Graisse.
	gr	gr	gr
Du ventricule, du gésier et des intestins.	10,82	2,29	0,105
Déjections en vingt-quatre heures. . . .	»	2,74	0,055
Graisse normale.			0,160

DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

Canard tué après trente-six heures d'inanition.

On a retiré:

	Humide.	Sec.	Graisse.
	gr	gr	gr
Du ventricule et du gésier	1,40	0,30	0,145
Des intestins.	9,10	2,20	
Des cœcums (matière verte alcaline)..	1,29	0,21	traces.
Déjections en vingt quatre heures . .	»	2,71	
Partie insoluble des déjections $1^{gr},19$	»	»	0,031
Partie soluble des déjections $1^{gr},52$	»	»	»
Graisse normale			0,176

De la partie insoluble des déjections, on a extrait $0^{gr},27$ d'acide urique.

TROISIÈME EXPÉRIENCE.

Canard tué après trente-six heures d'inanition.

On a retiré :

	Humide.	Sec.	Graisse.
	gr	gr	gr
Du ventricule, gésier, intestins.	10,00	2,10	0,12
Déjections en vingt-quatre heures. . .	»	2,80	0,05
Graisse normale.			0,17

QUATRIÈME EXPÉRIENCE.

Canard gavé avec de l'argile.

J'ai recherché, dans cette expérience, si l'ingestion d'une substance non digestive provoquerait une sécrétion intestinale plus chargée de graisse que l'a été celle obtenue précédemment.

Un canard, privé de nourriture depuis trente-six heures, a été gavé à deux reprises avec des boulettes d'argile humide. Cinq heures après la première ingestion, l'argile a commencé à être évacuée sous la forme de longs cylindres, accompagnés d'un liquide jaune, acide et très-abondant. On a tué le canard vingt-quatre heures après le commencement de l'expérience. On a retiré :

	Humide.	Sec.	Graisse.
	gr	g	gr
Du ventricule et du gésier.	»	»	»
Matières des intestins et des cœcums. .	11,45	2,85	0,125
Déjections	»	18,40	0,055
Graisse normale.			0,180

La graisse obtenue dans cette circonstance ne diffère pas, en quantité, de celle qui a été extraite dans les trois premières expériences.

En moyenne, la graisse retirée de l'appareil digestif d'un canard, après trente-six heures d'inanition, est représentée par. . . . . $0^{gr},17$

La matière sèche intestinale, par. . . . . $2^{gr},36$

Les déjections desséchées, rendues en vingt-quatre heures, par.......................... $2^{gr},75$

L'acide urique de ces déjections (une détermination) par.................................. $0^{gr},27$

Dans ce qui va suivre, j'admettrai comme constants les nombres qui expriment la quantité de graisse et celle de la matière intestinale. Le poids des déjections normales sera corrigé d'après la durée des expériences.

CINQUIÈME EXPÉRIENCE.

Canard gavé avec du riz.

A $7^h 30^m$ du matin, on a gavé un canard avec 71 grammes de riz cru qu'on avait fait tremper pendant quelque temps. Le soir, à la même heure, on a encore ingéré 80 grammes de riz. Le lendemain, à $7^h 30^m$, on a tué l'animal. Dans l'œsophage on a retrouvé du riz parfaitement intact, qui, desséché, a pesé 21 grammes. Le riz, à l'état où il a été ingéré, renfermait $0^{gr},864$ de substances sèches et $0^{gr},004$ de matière huileuse. La totalité du riz sec soumis à la digestion, déduction faite de celui retrouvé dans l'œsophage, a été, par conséquent, de $112^{gr},32$. Dans le ventricule succenturié, l'aliment était encore reconnaissable : chaque grain se trouvait enveloppé d'un liquide visqueux, jaune et à réaction acide; dans le gésier, il y avait une pâte de même couleur, homogène, un peu sèche et légèrement acide. L'intestin grêle était rempli d'une pulpe jaune assez fluide pour couler avec facilité; cette pulpe rougissait le papier de tournesol; elle devenait de moins en moins liquide à mesure qu'elle s'éloignait du point où l'intestin est uni au gésier; le gros intestin ne contenait qu'une petite quantité d'une matière épaisse d'un jaune foncé, presque brune; les cœcums étaient pleins d'une substance verte, épaisse et fétide. Les déjections, très-liquides, légèrement acides, tenaient en suspension de la matière verte des cœcums : c'est à peine si l'on y distinguait de l'acide urique.

Des divers organes qui viennent d'être mentionnés, on a retiré :

	Humide.	Sec.	Graisse.
	gr	gr	gr
Du ventricule succenturié	3,78	1,70	0,045
Du gésier	8,00	4,42	
De l'intestin grêle	14,25	3,35	0,155
Du gros intestin	0,37	0,15	
Déjections	»	4,94	0,140
		14,56	
Graisse totale, d'un jaune pâle, très-fusible			0,340
Graisse normale à déduire			0,17
Différence			+ 0,17
Le riz digéré renfermait : graisse			0,52
Différence			— 0,35

Ainsi, il y a eu $0^{gr},35$ de la graisse appartenant à l'aliment qui ont été appropriés par le canard en vingt-quatre heures ; soit un peu plus de 1 centigramme par heure.

Assimilation ou combustion respiratoire de l'aliment.

	gr
Retiré ou sorti de l'appareil digestif	14,56
Matières intestinales et déjections normales	5,02
Matières retrouvées dans les intestins et les déjections	9,54
Riz sec digéré	112,32
Assimilé ou brûlé en vingt-quatre heures	102,28
Par heure	4,28

La composition du riz, privé d'humidité, peut se représenter par :

	gr
Amidon ou substances analogues	89,20
Albumine	8,68
Matière grasse	0,46
Ligneux et cellulose	1,10
Substances minérales	0,56
	100,00

Dans les $4^{gr},28$ d'aliments assimilés par heure, il entre $3^{gr},82$ d'amidon et $0^{gr},37$ d'albumine, matières qui, réunies, renferment à très-peu près 2 grammes de carbone. Examinons maintenant si ces 2 grammes de carbone suffisent pour satisfaire aux besoins de la respiration.

Dans un précédent travail, j'ai fait voir qu'un canard pesant $1^{kil},33$ brûle par jour, en respirant, 42 grammes de carbone. Les canards qui ont été le sujet des expériences actuelles pesaient, en moyenne, $1^{kil},09$; on peut donc supposer qu'ils brûlaient, par jour, 30 grammes de carbone; soit, par heure, $1^{gr},25$. Or, comme dans l'aliment assimilé dans le même espace de temps, il entrait 2 grammes de ce combustible, on voit que la ration de riz ingérée satisfaisait amplement aux exigences de la respiration, et qu'on peut la considérer comme très-convenable. C'est, d'ailleurs, ce que l'expérience confirme; car, dans une autre occasion, j'ai nourri parfaitement des canards, qui pesaient $1^{kil},33$, avec une ration de riz moins forte. J'ai répété l'expérience dont je viens de donner les résultats, en la faisant durer moins de temps.

SIXIÈME EXPÉRIENCE.

Autre canard gavé avec du riz.

A $7^h\,30^m$ du matin, on a commencé à gaver avec du riz trempé; à 4 heures de l'après-midi, on a donné le reste de l'aliment : le canard a été tué à 10 heures du soir. Il y avait eu 100 grammes d'ingérés; mais, comme on en a retrouvé $12^{gr},55$ dens l'œsophage, le riz digéré se réduit à $87^{gr},55$, représentant $75^{gr},56$ de substance sèche.

On a retiré :

	Humide.	Sec.	Graisse.
	gr	gr	gr
Du ventricule et du gésier.	13,83	9,76	0,065
Des intestins.	23,63	5,41	0,280
Des cœcums (matière verte alcaline). .	»	0,27	
Déjections.	»	2,00	0,085
		17,44	

Graisse totale.	0,43
Graisse normale.	0,17
Différence. . . .	+ 0,26
Dans les $87^{gr},45$ de riz ingéré, graisse.	0,35
Différence. . . .	— 0,09

Assimilation ou combustion de l'aliment.

	gr
Retiré ou sorti de l'appareil digestif	17,44
Matières intestinales et déjections normales.	4,08
Matières retrouvées dans les intestins et les déjections. .	13,36
Riz sec digéré.	75,56
Assimilé ou brûlé en quinze heures.	62,20
Par heure.	4,15

Ces deux résultats sont dans le même sens; il y a eu, à fort peu de chose près, la même quantité de matières introduites dans l'organisme; seulement la graisse qui manque, dans la sixième expérience, pour compléter celle qui a été introduite avec l'aliment, est moins considérable. Il est cependant à présumer que l'absorption de la matière grasse est plus prononcée que ne l'indique l'observation; il ne suffit pas, en effet, de retrouver un peu moins de graisse que n'en contenaient les aliments digérés pour conclure contre sa formation pendant la digestion. Une égalité parfaite me semblerait même une présomption en faveur de la production de la matière grasse, car il est peu naturel de supposer qu'aucune partie de cette matière n'est absorbée, durant le trajet, à travers le tube intestinal. Pour apprécier dans quelle proportion la graisse est enlevée à la nour-

riture pendant son passage dans l'appareil digestif, j'ai entrepris quelques expériences.

SEPTIÈME EXPÉRIENCE.

Canard gavé avec du fromage.

Le fromage avait été obtenu en faisant cailler du lait écrémé; fortement exprimé, il contenait 0,358 de substances sèches et 0,074 de beurre. Au nombre des substances, se trouvait nécessairement du sucre de lait, puisqu'on avait mis à la presse sans lavage préalable.

Depuis $9^h 30^m$ du matin jusqu'à 4 heures de l'après-midi, on a donné à un canard 120 grammes de fromage pressé, équivalant à $42^{gr},96$ de fromage sec. L'animal a été tué à 9 heures du soir; on a retiré de son œsophage des morceaux de fromage qui, après une complète dessiccation, ont pesé $4^{gr},93$. Le ventricule renfermait une pulpe assez grossière; le gésier une pâte liquide, acide. A l'origine de l'intestin grêle, la matière qui s'y trouvait avait la même fluidité, la même acidité, le même aspect que celle qui occupait le gésier; plus avant, le chyme prenait une teinte verte, tout en conservant sa liquidité et son acidité. Dans le gros intestin, on rencontrait une pâte épaisse verte, à peine acide, et fétide. Durant la dessiccation de la matière extraite des intestins, surtout vers la fin, il s'est développé une odeur de viande rôtie extrêmement intense. J'ai toujours observé cette odeur, même en desséchant la matière provenant des intestins des canards inanitiés. Les déjections étaient très-liquides et chargées d'acide urique. On a retiré:

	Humide.	Sec.	Graisse.
	gr	gr	gr
Du ventricule et du gésier..........	10,73	4,68	0,58
Des intestins..	15,25	3,25	0,82
Déjections............	»	5,00	0,14
		12,93	

Graisse totale...............	1,54
Graisse normale...	0,17
Différence... +	1,37
Dans les $38^{gr},03$ de fromage sec ingéré : graisse...... .	7,87
Graisse de l'aliment absorbée en onze heures et demie..	6,50
Par heure.............	0,57

Assimilation ou combustion de l'aliment.

	gr
Retiré ou sorti de l'appareil digestif......	12,93
Matières intestinales et déjections normales...........	3,67
Matières retrouvées dans les intestins et les déjections...	9,26
Fromage sec digéré.................	38,03
Assimilé ou brûlé en onze heures et demie......... .	28,77
Par heure...............	2,50

Les $2^{gr},50$ de matière alimentaire assimilée peuvent se décomposer, d'après ce qui vient d'être constaté, en $0^{gr},57$ de graisse contenant $0^{gr},46$ de carbone, et en $1^{gr},93$ de caséum qui en renferme $1^{gr},04$. C'est donc, par heure, $1^{gr},5$ de carbone qui intervient dans la nutrition. Ce nombre est même un minimum, car l'acide urique excrété contient, à poids égal, moins de carbone que n'en renferme le caséum qui a participé à sa production. Au reste, $1^{gr},5$ de carbone est déjà plus que suffisant pour entretenir la combustion respiratoire. J'ajouterai encore que la graisse assimilée ne porte pas seulement du carbone dans l'organisme; elle y introduit, en outre, de l'hydrogène, qui participe à la production de la chaleur animale. Aussi le fromage est-il reconnu pour très-nutritif, et l'on sait tout le parti qu'on

en tire dans la pratique pour provoquer chez les jeunes animaux un développement rapide de chair et de graisse.

Nous venons de reconnaître qu'il y a eu, par heure, absorption de $0^{gr},57$ de graisse, lorsque cette matière était unie, pour quelques centièmes, à un corps aussi azoté et aussi apte à la nutrition que l'est le caséum. Il devenait intéressant de rechercher la limite de cette absorption en donnant comme aliment une substance essentiellement formée de graisse.

HUITIÈME EXPÉRIENCE.

Canard gavé avec du lard.

Le lard fumé qui a servi dans cette expérience contenait, séparé de la couenne :

Graisse	$96^{gr},3$
Tissu cellulaire	1,0
Sel marin	1,0
Humidité	1,7
	100,0

A 8 heures du matin, on a commencé à gaver. Le canard a reçu 50 grammes de lard; on l'a tué à 8 heures du soir, quand on fut assuré que son jabot était vidé. Le gésier ne renfermait qu'une légère quantité d'une matière jaune et acide. Les deux intestins étaient remplis par un chyme assez liquide dans l'intestin grêle, beaucoup plus épais dans le gros intestin, d'un gris clair, opalin et faiblement acide. Les cœcums se trouvaient très-distendus par un liquide vert et très-fétide. Les déjections ont été extrêmement abondantes, parce que l'animal avait beaucoup bu : elles étaient acides et recouvertes d'une couche de graisse figée. On a retiré :

	Humide.	Sec.	Graisse.
	gr	gr	gr
Du ventricule et du gésier.	0,40	0,10	0,67
Des intestins	16,89	3,09	
Des cœcums.	1,00	0,84	0,71
Déjections.	»	38,47	36,87
		42,50	

Graisse totale..	38,25
Graisse normale.	0,17
Différence.	+ 38,08
Dans le lard ingéré il y avait : graisse.	48,15
Graisse absorbée en douze heures.	10,07
Par heure.	0,84

Assimilation ou combustion de l'aliment.

	gr
Retiré ou sorti de l'appareil digestif.	42,50
Matières intestinales et déjections normales.	3,85
Matières retrouvées dans les intestins et les déjections..	38,65
Lard sec ingéré..	49,15
Assimilé ou brûlé en douze heures.	10,50
Par heure.	0,88

Il y a eu $0^{gr},84$ de graisse d'absorbée dans une heure. C'est, à très-peu près, cette même quantité qui a été assimilée dans mes expériences antérieures, lorsque j'ajoutais aux 125 grammes de riz qui formaient la ration d'un canard, 60 grammes de beurre; la graisse fixée dans un jour s'est élevée à 19 ou 20 grammes; soit $0^{gr},81$ par heure.

En comparant les matières sèches de l'aliment à celles retirées des intestins, ou qui sont sorties avec les déjections, on voit que de la graisse seule a été absorbée. Le lard privé de maigre est évidemment une nourriture insuffisante, non-seulement parce qu'il ne renferme pas assez de principes alimentaires azotés, mais aussi parce que la graisse qu'il fournit à l'organisme n'y porte même pas la dose de combustible nécessaire à la respiration. Les $0^{gr},88$ de lard assi-

milé par heure contiennent au plus $0^{gr},7$ de carbone, lorsque, dans le même temps, l'animal en brûle $1^{gr},25$.

On trouve, en définitive, que la graisse, quand elle est donnée seule, n'est pas absorbée en proportion plus forte que lorsqu'elle est mêlée à un aliment très-riche en amidon. J'ai dû examiner s'il en serait encore ainsi dans le cas où la matière grasse se trouverait intimement unie à un principe azoté, comme cela a lieu pour la plupart des graines oléagineuses, qui possèdent, au plus haut degré, la faculté de nourrir et d'engraisser les animaux.

NEUVIÈME EXPÉRIENCE.

Canard gavé avec du cacao.

J'ai fait d'inutiles tentatives pour ingérer du lin ou du colza : ces graines pénétraient dans la trachée, et les canards mouraient par suffocation. C'est ce qui m'a décidé à employer des semences de cacao ; celles dont je me suis servi renfermaient :

	gr
Beurre extrait par l'éther.	48,4
Légumine et albumine.	20,6
Matières solubles dans l'eau.	13,4
Ligneux et cellulose (coques).	9,6
Eau	8,0
	100,0

Je n'ai pas recherché la théobromine. Après avoir constaté la présence de la légumine et de l'albumine, j'ai dosé ces matières par une détermination d'azote (1).

A 10 heures du matin, on a commencé à gaver ; le canard a été tué à 10 heures du soir. Dans cet intervalle, on avait ingéré 50 grammes de semence ; dans le jabot, on en a recueilli 4 grammes, pesés après avoir été séchés à l'étuve.

---

(1) $1^{gr},072$ de cacao ont donné : azote, 29 centimètres cubes ; température, $10^{o},3$; baromètre, 760 millimètres. $1^{gr},250$ de cacao ont cédé à l'éther $0^{gr},605$ de beurre.

Les déjections étaient couleur de chocolat, cylindriques; la partie liquide fort abondante, car l'animal a bu près de 1 litre d'eau distillée, avait une teinte jaune; ce liquide n'avait pas la réaction acide.

Le ventricule et le gésier renfermaient une pâte brune assez sèche et acide. Le chyme ne possédait pas une couleur uniforme : sur quelques points il était lactescent; sur d'autres, particulièrement dans le gros intestin, il ressemblait exactement à du chocolat épais; sur toute la longueur du tube intestinal, il y avait une très-faible réaction acide. On a retiré :

	Humide.	Sec.	Graisse.
	gr	gr	gr
Du ventricule, gésier et intestins. . . .	14,00	3,05	1,00
Déjections.	»	21,90	11,40
		24,95	
Graisse			12,40
Graisse normale.			0,17
Différence . . . . +			12,23
46 grammes de cacao, matière sèche 42gr,32, contenaient : graisse.			22,27
Graisse absorbée en douze heures			10,04
Par heure.			0,83

Assimilation ou combustion de l'aliment.

	gr
Retiré ou sorti de l'appareil digestif	24,95
Matières intestinales et déjections normales.	3,85
Matières retrouvées dans les intestins et les déjections.	21,10
Cacao sec ingéré	42,32
Assimilé ou brûlé en douze heures.	21,22
Par heure.	1,77

0gr,83 de beurre de cacao doivent contenir environ 0gr,66 de carbone. 1 gramme de légumine, qui complète la quantité de matière alimentaire assimilée ou brûlée dans une heure, en renferme 0gr,51 ; on a donc, pour le carbone in-

troduit par heure dans l'organisme, 1gr,17. Ce nombre approche de celui de 1gr,25, qui représente le carbone consumé par la respiration de l'animal; mais il en diffère cependant très-sensiblement. Comme le cacao est considéré avec raison comme une substance alimentaire au plus haut degré, j'ai fait une nouvelle expérience pour constater de nouveau l'assimilation.

DIXIÈME EXPÉRIENCE.

Autre canard gavé avec du cacao.

Depuis 7 heures du matin jusqu'à 1 heure de l'après-midi, un canard a reçu 31gr,7 de cacao. Après la mort, on a extrait du jabot 8 grammes de semences; il reste alors 23gr,7 pour le poids du cacao digéré, ou en voie de digestion. On a retiré :

	Humide.	Sec.
	gr	gr
Du ventricule et du gésier	6,09	2,89
Des intestins	28,20	4,60
Déjections	»	9,90
		17,39
Matières intestinales et déjections normales		3,05
Mat. retrouvées dans les intestins et les déjections.		14,34
Cacao ingéré sec		21,80
Assimilé ou brûlé en six heures		7,46
Par heure		1,24

Ce résultat s'éloigne encore plus du nombre voulu que le résultat précédent. Quoi qu'il en soit, ces expériences montrent que la quantité de graisse absorbée dans un temps donné, par la paroi des organes digestifs, est sensiblement la même, quelle que soit la nature d'un aliment surabondamment chargé de principes gras. Ainsi le cacao, qui renferme la moitié de son poids de matière butyreuse, le lard, le beurre mêlé au riz, ont fourni, par heure, à très-peu *près*, 8 décigrammes de graisse. C'est à cette quantité que

parait se borner, pour l'animal qui a été le sujet de ces recherches, la faculté absorbante des organes. On voit par là qu'il ne faut pas dépasser une certaine limite dans la proportion des matières grasses à introduire pour améliorer une ration destinée à provoquer l'engraissement, puisque, au delà de cette limite, la graisse passerait en pure perte dans les excréments.

L'absorption d'une certaine quantité de substances grasses pendant la nutrition étant un phénomène constant, pour rechercher s'il y a production de graisse durant la digestion, il convient d'expérimenter avec des matières qui en soient totalement privées ; car, si après la digestion de semblables matières, la graisse fournie par le chyme ou par les déjections n'excède pas celle que nous savons exister dans les mêmes circonstances quand l'animal ne reçoit aucune nourriture, on aura, sinon une preuve, du moins de très-fortes raisons pour admettre qu'il n'y a pas eu développement de principes gras dans l'appareil digestif ; en effet, comme je l'ai déjà fait remarquer, il serait peu naturel de supposer que la graisse produite ait été absorbée en totalité. Pour conclure à la formation de la matière grasse, il faudra nécessairement que la graisse extraite après l'alimentation excède la graisse normale.

Comme les aliments, abstraction faite de la matière grasse, sont essentiellement composés de deux ordres de principes, les substances nutritives azotées et celles qui ne renferment pas d'azote, j'ai successivement expérimenté avec de l'amidon, du sucre, de la gomme, puis avec de l'albumine et du caséum.

ONZIÈME EXPÉRIENCE.

Canard gavé avec de l'amidon.

A 7 heures du matin, on a gavé un canard, à jeun depuis trente-six heures, avec des fragments d'amidon. A

midi, on en avait ingéré 60 grammes, représentant 51gr,78 d'amidon sec. On a tué le canard à 4 heures de l'après-midi : il ne restait rien dans le jabot. *Ventricule*, matière pultacée jaune et acide; *gésier*, vide; *intestins*, liquide homogène, jaune pâle, acide, qui devenait plus épais dans le gros intestin; *déjections*, jaunes, très-liquides, acides, peu de matière urique; matière verte analogue à celle des cœcums : mucus assez abondant. On a retiré :

	Humide.	Sec.	Graisse.
	gr	gr	gr
Du ventricule.	0,80	0,20	0,006
Des intestins.	20,22	3,62	0,138
Déjections.	»	4,02	0,035
		7,84	
Graisse.			0,179
Graisse normale.			0,170
Différence. . . . . . . +			0,009

La graisse trouvée dans l'appareil digestif et dans les déjections n'excède pas la graisse normale; du moins, la différence est de l'ordre des variations que présente la matière grasse observée dans les intestins et les déjections des canards privés de nourriture.

Assimilation ou combustion de l'aliment.

	gr
Retiré ou sorti de l'appareil digestif.	7,84
Matières intestinales et déjections normales.	3,89
Matières retrouvées dans les intestins et les déjections. .	4,45
Amidon *sec* ingéré.	51,78
Assimilé ou brûlé en *neuf* heures.	47,33
Par heure.	5,26

Les 5gr,26 d'amidon portent dans l'organisme 2gr,37 de carbone, quantité bien supérieure à celle qui est nécessaire (1gr,25) pour entretenir la respiration pendant une heure.

DOUZIÈME EXPÉRIENCE.

Canard gavé avec du sucre.

A 6 heures du matin, on a commencé à ingérer des morceaux de sucre bien sec. L'expérience a duré neuf heures. Une demi-heure après la première ingestion, le canard a eu une selle très-copieuse et très-liquide. On a donné 60 grammes de sucre.

Les déjections renfermaient du sucre. On a retiré :

	Humide.	Sec.	Graisse.
	gr	gr	gr
Des intestins et du gésier.	11,50	2,80	0,110
Déjections.	»	10,00	0,055
		12,80	
Graisse.			0,165
Graisse normale			0,170
Différence.			— 0,005

Assimilation ou combustion de l'aliment.

	gr
Retiré ou sorti de l'appareil digestif.	12,80
Matières intestinales et déjections normales. .	3,89
Retrouvé.	9,41
Sucre sec ingéré.	60,00
Assimilé ou brûlé en neuf heures	50,59
Par heure.	5,62

$5^{gr},62$ de sucre renferment à très-peu près la quantité de carbone qui se trouve dans les $5^{gr},26$ d'amidon assimilés dans l'expérience précédente.

TREIZIÈME EXPÉRIENCE.

Canard gavé avec de la gomme arabique.

Les aliments contenant assez souvent des matières analogues à la gomme, je pensais que cette substance serait absorbée aussi rapidement que l'avaient été l'amidon et le sucre; l'expérience n'a pas confirmé cette prévision.

On a ingéré 50 grammes de gomme arabique. Les déjections rendues en neuf heures étaient mucilagineuses, légèrement acides; évaporées, elles ont laissé un résidu qui possédait toutes les propriétés de la gomme, et qui, fortement desséché, a pesé 46 grammes. La presque totalité de la gomme avait donc échappé à la digestion. La matière sèche, traitée par l'eau, a donné un léger résidu duquel j'ai extrait $0^{gr},11$ d'acide urique. C'est cette quantité d'acide que rendrait, en neuf heures, un canard mis à l'inanition.

Ces expériences rendent donc extrêmement vraisemblable que le sucre, l'amidon, ne donnent pas lieu à une production de graisse pendant leur séjour dans l'appareil digestif, et, de plus, elles établissent que ces mêmes matières sont absorbées avec une rapidité telle, qu'elles apportent dans l'organisme plus d'éléments combustibles qu'il n'en faut pour entretenir la respiration. J'examinerai, maintenant, comment se comportent les principes azotés alimentaires quand ils sont placés dans les mêmes circonstances.

QUATORZIÈME EXPÉRIENCE.

Canard gavé avec de l'albumine.

A un canard qui n'avait reçu aucune nourriture depuis trente-six heures, on a donné du blanc d'œuf durci par la chaleur :

A 9 heures du matin, on en a ingéré. .	60 grammes.
A 11 heures du matin.	60
A 2 heures de l'après-midi.	50
A 4 heures et demie	50
A 7 heures et demie.	50
	270

Le canard a été tué à 9 heures du soir; on a retiré, du *jabot*, $69^{gr},35$ de blanc d'œuf; reste $200^{gr},65$ pour celui

qui a été soumis à la digestion. Par une longue dessiccation, on a trouvé que le blanc d'œuf renferme 0,138 de matière sèche ; soit $27^{gr},69$ pour $200^{gr},65$.

Deux heures après la première ingestion, il y a eu une selle abondante chargée d'acide urique. Le canard n'a pas bu, ce qui s'explique par la forte proportion d'eau que retient l'albumine coagulée.

Dans le ventricule et le gésier, l'aliment se trouvait en morceaux enveloppés d'une pâte glaireuse, jaune et acide; le chyme qui occupait l'intestin grêle était assez fluide, homogène et d'un vert foncé ; la fluidité diminuait en avançant vers le gros intestin. Avant le point de jonction des cœcums, le tube intestinal était fortement distendu, sur une longueur de 5 centimètres, par un gaz fétide. Au delà, dans la direction du cloaque, on retrouvait une matière verte, très-épaisse et d'une odeur désagréable ; elle ramenait au bleu le papier rougi de tournesol. On a retiré :

	Humide.	Sec.	Graisse.
	gr	gr	gr
Du ventricule et du gésier..........	13,23	5,03	0,03
Des intestins....................	23,73	4,28	0,27
Déjections......................	»	7,40	0,07
		16,71	
Graisse jaune, consistance du beurre.......			0,37
Graisse normale........................			0,17
Différence........			+ 0,20

Ainsi, nous trouvons un excès de 2 décigrammes sur la graisse normale, et cet excès doit être un minimum, puisqu'il y a toujours de la graisse qui est absorbée pendant le passage du bol alimentaire dans le tube intestinal. Si cet excès avait pour origine la matière grasse qui pouvait se rencontrer en très-minime proportion dans le blanc d'œuf, il faudrait que celui-ci en contînt 0,006. Or une semblable proportion ne saurait passer inaperçue, puisqu'en traitant par l'éther, comme on l'a fait, 2 grammes de blanc

d'œuf desséché, réduit en poudre impalpable, on en aurait extrait $0^{gr},012$ de matière grasse, tandis qu'en réalité cette matière n'a pas pesé tout à fait 1 milligramme.

Assimilation ou combustion de l'aliment.

Retiré ou sorti de l'appareil digestif.	gr 16,71
Matières intestinales et déjections normales.	3,73
Retrouvé.	12,93
Albumine sèche ingérée.	27,69
Assimilé ou brûlé en douze heures.	14,71
Par heure.	1,23

$1^{gr},23$ d'albumine, fixée dans l'organisme, en une heure de temps, contiennent, au plus, $0^{gr},67$ de carbone, lorsque l'animal en consume $1^{gr},25$. L'albumine serait donc, au point de vue de la combustion respiratoire, un aliment insuffisant.

La difficulté qu'il y a à ingérer le blanc d'œuf coagulé, à cause de son volume, m'a engagé à répéter cette expérience, en employant du blanc d'œuf privé d'une partie de son humidité par une dessiccation préalable.

QUINZIÈME EXPÉRIENCE.

Autre canard gavé avec de l'albumine.

Le blanc d'œuf, coupé en morceaux, a été placé dans une étuve. En diminuant de volume, les morceaux sont devenus transparents sur les bords, tout en restant opaques au centre. On a fait prendre au canard 225 grammes de blanc d'œuf qui, après la dessiccation partielle, ne pesèrent plus que $42^{gr},50$. Mais, comme ce blanc d'œuf coagulé ne contient que 0,138 de substance sèche, les $42^{gr},50$ ne renfermaient réellement que $31^{gr},05$ d'albumine entièrement privée d'eau.

On a commencé à gaver à 6 heures du matin. On a tué le canard à 9 heures du soir. On a ôté du jabot des morceaux

qui, desséchés, ont pesé, en poudre, $5^{gr},88$, ce qui réduit à $25^{gr},17$ l'albumine sèche digérée.

Les matières contenues dans les intestins, les déjections se sont présentées avec les caractères qui ont été décrits dans la relation de l'expérience précédente; la seule différence à signaler, c'est qu'il n'y avait pas de gaz accumulé dans le tube intestinal. On a retiré :

	Humide.	Sec.	Graisse.
	gr	gr	gr
Du ventricule et du gésier.........	4,50	3,74	0,40
Des intestins....................	15,79		
Déjections.....................	»	6,40	0,13
		10,14	
Graisse presque blanche, consistance du beurre...			0,53
Graisse normale..........................			0,17
Différence..........			+ 0,36

Assimilation ou combustion de l'aliment.

	gr
Retiré ou sorti de l'appareil digestif...........	10,14
Matières intestinales et déjections normales......	4,07
Retrouvé	6,17
Albumine sèche ingérée.................... ..	25,17
Assimilé ou brûlé en quinze heures............	19,00
Par heure............	1,27

Ici encore, les éléments de l'albumine introduits dans l'organisme, et qui n'ont pas reparu dans les excréments, ne contiennent pas assez de carbone pour satisfaire à la respiration.

SEIZIÈME EXPÉRIENCE.

Canard gavé avec du caséum pur.

Le fromage qui renferme encore du beurre et qui n'est pas complétement privé de sucre de lait, est un aliment des plus substantiels. Nous avons reconnu, en effet, que ce fromage présente, pendant le temps de son séjour dans l'orga-

nisme, des éléments bien suffisants pour la nutrition. Il devenait intéressant d'étudier l'action du caséum séparé des deux matières qui l'accompagnent ordinairement.

J'ai lavé à grande eau du caillé de lait écrémé, afin d'enlever la lactine; je l'ai soumis à la presse, puis, pendant plusieurs jours, je l'ai traité par l'éther dans un appareil de déplacement, jusqu'à ce qu'il ne cédât plus de beurre au dissolvant. J'ai considéré la purification, qui dura près de quinze jours, comme terminée, quand la matière, séchée et réduite en poudre extrêmement fine, n'abandonna plus la moindre trace de graisse à l'éther. Le caséum, après avoir été exposé à l'étuve pour volatiliser l'éther adhérent, se présentait à l'état d'une poudre blanche, inodore, insipide, qui contenait $0^{gr},732$ de substance sèche, la dessiccation étant opérée à 110 degrés. Sous cet état pulvérulent, il eût été impossible de l'ingérer; pour lui donner une consistance convenable, j'ai versé dessus de l'eau bouillante. Le caséum s'est pris alors en une masse élastique, qui n'était pas sans analogie avec le gluten. Cette masse, exprimée fortement dans un linge, a pu être moulée et coupée en morceaux.

A 6 heures du matin, j'ai commencé à gaver un canard qui avait passé trente-six heures sans manger; à $6^h 30^m$ du soir, l'animal a été tué; il avait pris une quantité de caséum humide qui renfermait $57^{gr},06$ de matière absolument sèche; mais, comme j'ai extrait du jabot $20^{gr},03$ de caséum pesé après dessiccation, le caséum sec, soumis à la digestion, pesait $37^{gr},03$.

A 8 heures du matin, le canard avait déjà rendu en abondance des déjections visqueuses, formées d'un liquide presque incolore, acide, dans lequel on voyait de la matière verte des cœcums et de l'acide urique; à 11 heures, les parties blanches d'acide urique étaient en très-grande quantité. Dans le ventricule, les morceaux de caséum se trouvaient comme usés à leur surface, qui était enveloppée d'un liquide *jaune et* très-acide. Cette pulpe acide se retrouvait dans le

gésier, mêlée, comme cela arrive fréquemment, avec des grains de quartz et des fragments de verre. Dans l'intestin grêle, il y avait un chyme verdâtre assez fluide et acide; ce chyme était plus épais, plus foncé en couleur, moins acide dans le gros intestin. Le tube intestinal était rempli sur toute sa longueur. On a retiré :

	Humide.	Sec.	Graisse.
	gr	gr	gr
Du ventricule et du gésier..........	20,00	9,50	0,05
Des intestins........................	11,23	2,22	0,31
Déjections..........................	»	6,05	0,06
		17,77	
Graisse d'un beau jaune, solide, cristalline..			0,42
Graisse normale..........................			0,17
Différence............ +			0,25

Cette graisse excédante est à peu près égale à celle qui a été obtenue par la digestion de l'albumine.

Assimilation ou combustion de l'aliment.

	gr
Retiré ou sorti de l'appareil digestif.........	17,77
Matières intestinales et déjections normales...	4,23
Retrouvé	13,54
Caséum sec ingéré......................	37,03
Assimilé ou brûlé en douze heures et demie.	23,49
Par heure........	1,87

Ce caséum contiendrait, s'il était parfaitement pur, 1 gramme de carbone, quantité qui serait insuffisante pour entretenir la respiration de l'animal pendant une heure.

DIX-SEPTIÈME EXPÉRIENCE.

Autre canard gavé avec du caséum.

Dans cette expérience, je me suis proposé de faire prendre une plus forte dose de caséum pur, et de constater si l'animal conserverait son poids sous l'influence de ce régime. Le caséum a été préparé par la méthode que j'ai *décrite, avec cette* différence, que le lavage à l'éther a été

effectué sur la matière préalablement desséchée et réduite en poudre.

$1^{gr},722$ de ce caséum bien desséché, broyé et traité par l'éther, ont donné $0^{gr},0015$ de graisse.

Le 17 juillet, à 11 heures du matin, un canard, à jeun depuis trente-six heures, a pesé 1 105 grammes. On lui a ingéré, à plusieurs reprises, $103^{gr},20$ de caséum pesé sec, mais préparé comme il a été dit précédemment. Le 19 juillet, à 11 heures du matin, quand on l'a tué, le canard pesait 1 085 grammes, ayant ainsi perdu 20 grammes de son poids initial. Du jabot, on a ôté $7^{gr},05$ de caséum sec. Le caséum sec digéré devient alors $96^{gr},15$.

Le premier jour, l'animal a très-peu bu; aussi ses déjections étaient-elles assez consistantes, acides au moment de l'émission, et très-chargées d'acide urique. Durant la nuit du 17 au 18, il a rendu près d'un demi-litre d'excréments très-liquides, mais dans lesquels il y avait toujours beaucoup d'acide urique. On a retiré :

	Humide.	Sec.	Graisse.
	gr	gr	gr
Du ventricule et du gésier........	0,50	0,10	0,23
Des intestins....................	8,25	2,20	
Déjections......................	690,00	38,50	0,27
		40,80	

Graisse jaune solide..........................		0,50
Graisse normale......................	0,17	0,25
Graisse restée dans les $96^{gr},15$ de caséum.	0,08	
Différence..........	+	0,25

Assimilation ou combustion de l'aliment.

	gr
Retiré ou sorti de l'appareil digestif.......	40,80
Matières intestinales et déjections normales.	7,86
Retrouvé	32,94
Caséum sec ingéré.......	96,15
Assimilé ou brûlé en quarante-huit heures.	63,21
Par heure..........	1,36

Ces deux expériences s'accordent pour établir que le caséum *absorbé* est insuffisant pour la nutrition. Les pesées montrent aussi l'insuffisance de ce régime, puisque, en quarante-huit heures, après avoir digéré près de 100 grammes de caséum pur, le canard a perdu 20 grammes de son poids initial.

Je viens de dire que le caséum a été *absorbé*. En effet, on n'en retrouve que des traces douteuses dans les excréments. La partie insoluble des déjections est presque entièrement formée d'acide urique; j'en ai retiré $21^{gr},10$ d'acide pur et parfaitement sec. Au reste, ces déjections sèches renfermaient :

	gr
Graisse..	0,27
Acide urique	21,10
Matières solubles	9,73
Matières insolubles	7,40
	38,50

Dans les matières solubles, figure l'ammoniaque, qui existe en quantité notable dans les déjections fraîches, ainsi que je m'en suis convaincu. Je ne m'attendais pas à constater une production aussi considérable d'acide urique. $21^{gr},1$ de cet acide contiennent $7^{gr},60$ de carbone, et représentent, par conséquent, $14^{gr},2$ de caséum. Ainsi, près d'un septième du caséum digéré aurait été transformé et expulsé à l'état d'acide urique.

DIX-HUITIÈME EXPÉRIENCE.

Canard gavé avec de la gélatine.

Depuis un Rapport fait à l'Académie des Sciences, au nom d'une Commission et par l'organe de M. Magendie, on est généralement porté à croire que la gélatine ne doit plus être rangée parmi les substances alimentaires. Sous l'empire de cette disposition, j'étais persuadé qu'en nour-

rissant des canards avec de la colle forte, je retrouverais la totalité de cette matière dans les déjections. On verra, par les expériences suivantes, que cette prévision ne s'est point réalisée.

J'ai employé de la colle forte de Bouxwiller, où on la prépare avec les os des chevaux qui sont abattus dans l'établissement. Cette colle est transparente et presque incolore ; aussi est-elle recherchée par les restaurateurs pour la confection des gelées. Avant de l'ingérer, je l'ai fait gonfler dans l'eau. De 8 heures du matin à 1 heure de l'après-midi, un canard, à jeun depuis trente-six heures, a reçu 60 grammes de colle pesée sèche ; on l'a tué à 5 heures.

Les déjections formaient un liquide à réaction acide dans lequel on apercevait de la matière blanche insoluble mélangée à la substance verte des cœcums ; ce liquide précipitait par l'infusion de noix de galle, ce qui montre qu'il s'y trouvait de la gélatine. On a retiré :

	Humide.	Sec.
	gr	gr
Du ventricule et du gésier.	»	»
Des intestins.	11,00	3,01
Déjections	»	28,00
Retiré ou sorti de l'appareil digestif. . . .		31,01
Matières intestinales et déjections normales.		3,28
Retrouvé.		27,73
Gélatine sèche ingérée.		60,00
Assimilé ou brûlé en huit heures.		32,27
Par heure		4,02

$4^{gr},02$ de gélatine contiennent $2^{gr},04$ de carbone, tandis que le canard n'en brûle que $1^{gr},25$ par heure ; elle peut donc intervenir utilement pour la respiration : mais là ne se borne pas probablement le rôle de la gélatine. Des déjections, j'ai extrait $3^{gr},40$ d'acide urique ; or, en huit heures de temps, un canard qui ne prend aucune nourriture ou qui reçoit du sucre ou de la fécule, ne rend que

$0^{gr},09$ du même acide. On est donc forcé d'admettre qu'une fois introduite dans l'organisme, la gélatine concourt à la formation de l'acide urique, en y éprouvant une modification analogue à celle qu'y subissent l'albumine et le caséum.

DIX-NEUVIÈME EXPÉRIENCE.

Autre canard gavé avec de la gélatine.

Un canard, qui pesait à jeun 1129 grammes, a pris, en deux jours, 120 grammes de colle forte. Le second jour, à jeun, il a pesé 1 140 grammes; son poids était donc resté à peu près stationnaire après l'usage de ce régime.

VINGTIÈME EXPÉRIENCE.

Autre canard gavé avec de la gélatine.

J'ai cru devoir répéter l'expérience dix-huitième. On a retiré :

	Humide.	Sec.
	gr	gr
Du ventricule et du gésier	»	»
Des intestins.	18,00	3,50
Déjections.	»	21,50
Retiré ou sorti de l'appareil digestif. . . .		25,00
Matières intestinales et déjections normales.		3,28
Retrouvé.		21,72
Gélatine sèche ingérée.		60,00
Assimilé ou brûlé en huit heures.		38,28
Par heure.		4,78

J'ai extrait, des déjections, $4^{gr},40$ d'acide urique pur et sec; ainsi, par heure, sous l'influence de la colle comme nourriture, l'animal a rendu :

	gr
Acide urique (moyenne).	0,49
Sous l'influence du caséum (une expérience). .	0,44

Il me paraît évident, d'après les faits que je viens de rap-

porter, que la gélatine n'est pas absolument dénuée de toute faculté nutritive. Sans doute on ne saurait la considérer comme un aliment complet, puisqu'elle manque des matières salines et terreuses, des phosphates indispensables dans la nutrition ; peut-être aussi, malgré sa constitution azotée, et bien qu'elle donne naissance à de l'acide urique, se borne-t-elle à remplir, dans l'alimentation, le rôle utile du sucre et de l'amidon. Des recherches qui auraient pour objet d'apprécier à ce point de vue la valeur alimentaire de cette susbtance, seraient, à mes yeux, du plus haut intérêt. Ce n'est donc pas sans raisons fondées que la Commission de l'Académie n'a pas voulu se prononcer sur l'emploi de la gélatine associée aux aliments qui servent à la nourriture de l'homme, avant d'avoir été éclairée par des observations directes.

VINGT ET UNIÈME EXPÉRIENCE.

Canard gavé avec de la fibrine.

Les expériences mentionnées dans le Rapport de la Commission de *la gélatine* ont établi que cette dernière subtance n'est pas la seule qui soit incomplétement nutritive. L'albumine, la fibrine sont tout aussi impropres que la gélatine à l'alimentation prolongée, quand elles sont données à l'état de pureté. « Bien que des chiens, dit le Rapport,
» eussent mangé et digéré régulièrement, chaque jour,
» 500 à 1000 grammes de fibrine, ils n'en ont pas moins
» offert graduellement, par la diminution de leur poids,
» par leur maigreur croissante, les signes d'une alimentation insuffisante, et l'un d'eux est mort d'inanition,
» après avoir consommé tous les jours, pendant deux mois,
» un demi-kilogramme de fibrine ; le sang avait presque
» complétement disparu (1). »

---

(1) MAGENDIE, Rapport de la Commission dite *de la gélatine,* tome XIII *des Comptes rendus,* pages 16, 198 et 237.

Je crois avoir reconnu, dans le cercle à la vérité très-restreint de mes observations, pourquoi l'albumine et le caséum nourrissent insuffisamment. L'expérience que j'ai faite avec la fibrine me semble apporter une nouvelle preuve en faveur de mon opinion.

Du bœuf bouilli, séparé de la graisse, a été divisé et malaxé dans un grand volume d'eau, où on l'a laissé séjourner vingt-quatre heures. L'eau a été renouvelée plusieurs fois. La fibrine a été fortement exprimée dans une toile; malgré les lavages, elle a conservé l'odeur qui caractérise la viande de bœuf cuite. $9^{gr},13$ de fibrine exprimée, à l'état où elle a été ingérée, ont laissé, par une dessiccation opérée à 130 degrés, $3^{gr},67$ de matière sèche; elle en renfermait 0,042: la fibrine sèche a donné 0,012 de cendres.

De neuf heures du matin à cinq heures du soir, on a fait prendre à un canard $98^{gr},70$ de fibrine humide; soit, sèche, $39^{gr},68$. L'animal a été tué à $10^h 30^m$, quand on eut reconnu que le jabot était à peu près vide; il ne contenait plus que $0^{gr},70$ de matière, pesée après dessiccation. Les déjections ont été liquides, acides et abondantes en acide urique.

Le chyme ressemblait à celui qui provient de la digestion du caséum. On a retiré :

	Humide.	Sec.
	gr	gr
Du ventricule et du gésier.	»	»
Des intestins.	14,50	3,30
Déjections..	»	15,20
Retiré ou sorti de l'appareil digestif. . . .		18,50
Matières intestinales et déjections normales.		3,91
Retrouvé.		14,59
Fibrine sèche ingérée.		38,68
Assimilé ou brûlé en treize heures et demie.		24,19
Par heure.		1,78

$1^{gr},78$ de fibrine ne renferment pas même 1 gramme de

carbone; il en manquerait donc plus de $0^{gr},25$ pour compenser celui qui est éliminé en une heure par la respiration.

J'ai obtenu des déjections $5^{gr},09$ d'acide urique. Il s'y trouvait :

	gr
Acide urique.	5,09
Matières insolubles.	4,21
Matières solubles	5,90
	15,20

VINGT-DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

Canard gavé avec un mélange d'albumine et de gélatine.

Il restait à examiner si un aliment azoté, insuffisant à porter dans l'organisme les éléments combustibles nécessaires à la respiration, serait assimilé ou brûlé en moindre quantité encore, lorsqu'il se trouverait associé à une substance alimentaire facilement absorbable. J'ai, en vue de cet examen, ingéré un mélange d'albumine et de gélatine. Le sujet de cette expérience était un canard âgé de trois mois, à jeun depuis trente-six heures, et qui pesait seulement 910 grammes. A 8 heures du matin, on lui a fait prendre 75 grammes de blanc d'œuf et 30 grammes de gélatine, puis on l'a tué à midi. On a retrouvé dans le jabot 28 grammes de blanc d'œuf, de sorte que la quantité digérée ou en voie de digestion se réduit à 47 grammes; soit $6^{gr},49$ d'albumine sèche. On a retiré :

	Humide. gr	Sec. gr
Du gésier, intestins, etc.	18,50	6,90
Déjections sèches	»	11,65
		18,55

Assimilation ou combustion des aliments.

Retiré ou sorti de l'appareil digestif.......		18gr,55
Matières intestinales et déjections normales.		2,81
Retrouvé..........................		15,74
Ingéré : albumine....................	6gr,49	36,49
Gélatine...........................	30,00	
Assimilé ou brûlé en quatre heures.......		20,75
Par heure.		5,19

D'après la composition de l'aliment mixte ingéré, ces 5gr,19 devaient renfermer :

Albumine............................	0gr,92
Gélatine............................	4,26

On voit, par ce résultat, que ces deux substances réunies sont assimilées ou brûlées dans une proportion qui diffère très-peu de ce qui a lieu quand chacune d'elles est ingérée isolément. Nous avons constaté, en effet, que, chez un canard du poids de 1300 grammes, l'assimilation ou la combustion a été, par heure :

Pour la gélatine......................	4gr,78
Pour l'albumine.......................	1,23

VINGT-TROISIÈME EXPÉRIENCE.

Chair musculaire.

La chair musculaire dans laquelle la fibrine, la gélatine sont associées à des sels alcalins à acides organiques, à des phosphates, à de la graisse et à de la matière colorante du sang, est alimentaire au plus haut degré. J'ai été étonné de la rapidité avec laquelle elle a été digérée dans l'expérience dont je vais rapporter les détails; j'ajouterai que c'est de tous les aliments avec lesquels j'ai expérimenté, le seul qui ait été accepté par les canards; il n'a pas été

nécessaire de les gaver. 201 grammes de viande crue de bœuf ont été pris par un canard, entre $9^h 30^m$ du matin et $1^h 30^m$ de l'après-midi. A $7^h 30^m$ du soir, il n'y avait plus rien dans le jabot; c'est alors qu'on a tué l'animal.

Les déjections ont été assez liquides; acides au moment de l'émission, très-chargées d'acide urique.

Par une dessiccation longtemps prolongée, la chair a fourni 0,238 de substance sèche; soit $47^{gr},84$ pour 201 grammes. On a retiré :

	Humide.	Sec.
	gr	gr
Du gésier.	»	»
Des intestins.	15,10	2,90
Déjections	»	20,08
Retiré ou sorti de l'appareil digestif. . . .		22,98
Matières intestinales et déjections normales.		3,62
Retrouvé.		19,36
Viande sèche ingérée.		47,84
Assimilé ou brûlé en onze heures.		28,48
Par heure.		2,59

En évaluant à $0^{gr},53$ le carbone de la chair musculaire sèche, en raison de la graisse qui pouvait s'y rencontrer, on voit que, par heure, cet aliment a porté dans le système environ $1^{gr},04$ d'éléments combustibles, c'est-à-dire bien plus qu'il n'en fallait pour la respiration. J'ai retiré des déjections :

	gr
Acide urique sec.	8,68
Matières insolubles.	5,32
Matières solubles.	6,80
	20,80

Je n'ai pas réussi à constater la présence de l'urée dans ces déjections; je me suis assuré aussi qu'elles ne contiennent pas d'acide hippurique, alors même que les animaux sont nourris avec des aliments végétaux.

D'après les vues si élevées de M. Dumas sur la digestion,

cette fonction se compose de deux ordres de phénomènes : elle remplace les matériaux du sang incessamment détruits par la respiration, en même temps qu'elle restitue ou qu'elle ajoute de nouvelles parties à l'organisme. Les produits de la digestion doivent donc suffire, d'une part, à la combustion respiratoire, source de la chaleur animale, et, de l'autre, à l'assimilation. J'observerai que, de ces deux phénomènes, celui de la respiration semble être le plus indispensable : un animal privé de nourriture respire et n'assimile pas. Tout régime qui n'introduit pas dans le sang les éléments nécessaires à l'entretien de cette fonction conduira tôt ou tard à l'inanition. En effet, chaque être vivant, pour assurer son existence, doit, avant tout, développer, dans un temps donné, une certaine quantité de chaleur; il doit donc aussi recevoir, dans le même espace de temps, une certaine quantité d'éléments combustibles. Réduite à cette stricte dose, la nourriture ne suffirait pas encore, parce qu'elle ne réparerait pas les pertes qui ont lieu par diverses sécrétions qui ne cessent pas de se manifester, même durant la diète la plus absolue; aussi, lorsqu'une ration ne fournit pas ce qui est nécessaire pour subvenir aux dépenses des fonctions respiratoires, on peut conclure rigoureusement que cette ration est incapable d'entretenir la vie.

Les résultats exposés dans ce Mémoire, en montrant que l'albumine, la fibrine, le caséum, bien qu'absorbés en proportion considérable par les voies digestives, ne fournissent pas assez d'éléments combustibles à l'organisme, expliquent, selon moi, pourquoi ces mêmes substances, si éminemment propres à l'assimilation, deviennent cependant des aliments insuffisants quand elles sont données seules. Pour qu'elles nourrissent complétement, il faut qu'elles soient unies à des matières qui, une fois parvenues dans le sang, y brûlent en totalité, sans se transformer en corps qui sont aussitôt expulsés, comme cela arrive à l'urée et à l'acide urique; aussi *ces substances* alimentaires essentiellement combus-

tibles, comme l'amidon, le sucre, les acides organiques, et je me hasarde à y joindre la gélatine, entrent-elles toujours pour une proportion plus ou moins forte dans la constitution des aliments substantiels. Ce sont ces différentes matières qui se consument aussitôt qu'elles sont entrées dans le système circulatoire, que M. Dumas a désignées depuis longtemps sous le nom d'aliments respiratoires, indiquant ainsi que leur rôle principal est de contribuer à la production de la chaleur animale et d'économiser, en quelque sorte, les matériaux azotés, plus spécialement destinés à l'assimilation. Les recherches que je viens de présenter m'autorisent à ajouter à ces ingénieuses considérations, que si, comme chacun sait, les substances albuminoïdes ne peuvent pas être remplacées en totalité dans la nutrition par des matières non azotées, elles ne peuvent pas davantage être substituées totalement à ces dernières, et que, de toute nécessité, l'albumine, la fibrine, le caséum, pour devenir une nourriture substantielle, doivent être associés à un aliment respiratoire.

HYDROCARBONATE DE ZINC, DE CUIVRE ET DE CHAUX, d'une composition nouvelle;

Par M. DELESSE.

L'étude des divers produits de décomposition du minerai de cuivre (1) m'a conduit à examiner plus particulièrement un échantillon de la collection du Jardin du Roi, sur lequel se trouve un minéral qui me semble former une *espèce nouvelle*.

Cet échantillon provient de Loktefskoï, dans les monts Altaï, en Sibérie; il est formé de calamine compacte très-

(1) *Annales des Mines de* 1846.

argileuse, associée avec un peu de sulfure de cuivre. Cette calamine, qui forme la plus grande partie de la masse, est d'une couleur blanc-jaunâtre et ressemble au minerai de zinc ordinaire de la haute Silésie : dans ses druses se trouve une substance d'un vert bleuâtre, et qui doit être regardée comme un minéral bien défini, car elle est formée de fibres qui sont autant de petits prismes allongés terminés par un pointement à l'extrémité par laquelle ils sont implantés : ces fibres, qui ont quelquefois plus de 5 millimètres de longueur, sont transparentes, d'une couleur bleue azurée dans le sens de leur épaisseur, et elles présentent les reflets de la nacre de perle ; elles sont perpendiculaires à la surface des druses, qu'elles recouvrent, et par-dessus se trouvent souvent de petits cristaux rhomboédriques isolés de carbonate de chaux.

La densité a été trouvée de 3,320 pour un échantillon venant de Chessy, et dont la composition sera donnée plus loin.

C'est cette substance fibreuse que j'ai examinée et soumise à l'analyse chimique.

Dans le tube fermé, elle noircit en conservant son aspect fibreux ; en même temps elle décrépite et donne une quantité d'eau notable : par un acide, on reconnaît de suite que c'est un carbonate.

Au chalumeau, sur le charbon, on a la réaction du zinc ; avec le carbonate de soude et avec le sel de phosphore, on voit, de plus, qu'il y a une grande quantité de cuivre.

Des essais par voie humide ont montré que le minerai renfermait principalement de l'oxyde de zinc, de l'oxyde de cuivre et de la chaux.

On a constaté, de plus, qu'étant pulvérisé, il se dissout avec facilité dans l'ammoniaque, et surtout dans le carbonate d'ammoniaque ; il reste seulement une poudre blanche pulvérulente, qui n'est autre chose que du carbonate de chaux à l'état de craie : sous ce rapport, ce carbonate ne

diffère donc pas des carbonates de cuivre et de zinc des laboratoires. Le carbonate de chaux, qui reste sans se dissoudre, paraît, du reste, parfaitement pur; en sorte que le carbonate d'ammoniaque pourrait très-bien être employé pour séparer la chaux de l'analyse.

Loktefskoï.

Quand on laisse la dissolution dans le carbonate d'ammoniaque s'évaporer lentement à l'air, il se forme de petites houppes nacrées, soyeuses, bleuâtres, groupées l'une à côté de l'autre, qui probablement ne contiennent que peu ou point de chaux, mais qui paraissent être semblables au minéral que nous décrivons en ce moment; aussi il est bien probable qu'il a dû se former par voie aqueuse de cette manière.

Pour l'analyse quantitative, on a dosé l'eau et une partie de l'acide carbonique au moyen d'un tube à ponce sulfurique et de l'appareil à boule qu'on emploie dans les analyses organiques; seulement la température à laquelle on a chauffé le tube de verre n'ayant pas été assez élevée pour décomposer le carbonate de chaux, on a déterminé la quantité totale d'acide carbonique par une calcination de la substance dans un creuset de platine. A la chaleur rouge, la perte est seulement de 23,57; elle est due à l'eau et à une partie de l'acide carbonique des carbonates de zinc et de cuivre: car, d'après le calcul, elle devrait être de 25,51 si tout l'acide carbonique de ces carbonates s'était dégagé; mais il est probable que, dans la calcination, la chaux passe à l'état de carbonate neutre, aux dépens de l'acide carbonique des carbonates métalliques, et l'on trouve, en effet, par le calcul, d'après la quantité de chaux obtenue, que la perte, dans cette hypothèse, doit être de 23,13; ce qui concorde bien avec le résultat de l'opération.

La matière, reprise par l'acide chlorhydrique, s'est dissoute complétement, en laissant seulement quelques petits

flocons qui indiquaient la présence d'une trace de silice; le cuivre a été précipité par un courant de gaz sulfhydrique dans la liqueur rendue fortement acide, puis on a séparé le zinc par le sulfhydrate d'ammoniaque : suivant les règles prescrites, le cuivre a été dosé à l'état d'oxyde noir, et le zinc à l'état d'oxyde, après avoir été précipité par le carbonate de potasse; on s'est assuré que l'oxyde de cuivre était bien pur, et qu'il ne contenait plus ni potasse ni oxyde de zinc. En dissolvant l'oxyde de zinc dans l'acide chlorhydrique, et en faisant passer un courant de gaz sulfhydrique, on a reconnu, de plus, qu'il contenait une petite quantité d'oxyde de cadmium.

Après destruction du sulfhydrate d'ammoniaque, on a précipité la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et on l'a pesée à l'état de carbonate; on s'est assuré que cette chaux était bien pure, et que le poids du sulfate correspondait exactement à celui du carbonate.

On a reconnu, du reste, qu'il n'y avait pas de magnésie ni d'alcalis.

En opérant sur 1^{gr},137, on a obtenu ainsi les résultats suivants :

Acide carbonique et eau.	29,90	100						
Somme des oxydes......	70,10							
		Oxyg.	Rapports.		Équival. isomorphes.			
Acide carbonique.......	21,45		15,60	2	1		15,60	1
Oxyde zincique.........	32,02	6,31			1	6,31	15,19	1
Chaux..................	8,62	2,42	14,67	2	1	2,42		
Oxyde cuivrique........	29,46	5,94			$\frac{2}{3}$	3,96		
Eau....................	8,45		7,51	1	$\frac{1}{3}$	2,50		

Si l'on fait le calcul des quantités d'oxygène, on trouve qu'elles sont à peu près entre elles comme les nombres simples ∺ 1 : 2 : 2.

Pour l'acide carbonique, le nombre est seulement un peu supérieur à 2, ce qui tient peut-être à ce que la matière renfermait une petite quantité de carbonate de chaux mélangée.

Si l'on a égard aux quantités d'oxyde de zinc, d'oxyde de

cuivre et de chaux données par l'analyse, on trouve qu'elles sont à peu près ∺ 3 : 3 : 1; et, en calculant la composition du minéral d'après les données précédentes, on a :

		1 atome.	
Eau	$7\ \mathrm{u}\bar{\mathrm{H}}$	112,48	8,348
Acide carbonique...	$7\ \ddot{\mathrm{C}}$	275,00	20,420
Oxyde zincique......	$\dot{\mathrm{Zn}}$	506,59	32,238
Oxyde cuivrique....	$6\ \dot{\mathrm{Cu}}$	495,70	31,547
Chaux.............	$2\ \dot{\mathrm{Ca}}$	351,90	7,447
			100,000

On voit que ces résultats concordent assez bien avec ceux qui ont été trouvés par l'analyse : il reste maintenant à grouper les atomes des divers éléments, de manière à arriver à la formule la plus simple possible ; on pourrait d'abord adopter

$$2\,(\ddot{\mathrm{C}}\dot{\mathrm{Ca}} + \ddot{\mathrm{C}}\dot{\mathrm{Zu}}) + 3(\ddot{\mathrm{C}}\dot{\mathrm{Cu}}^2 + \dot{\mathrm{H}}) + 4\,\dot{\mathrm{Zn}}\,\dot{\mathrm{H}}.$$

Le minéral serait donc formé de 2 atomes de carbonate neutre de chaux et de zinc, combinés avec 3 atomes de malachite, et avec 4 atomes d'hydroxyde de zinc.

Mais si l'on ne suppose pas que la chaux doive nécessairement se trouver à l'état de carbonate neutre, la formule pourrait être

$$3\,(\ddot{\mathrm{C}}\dot{\mathrm{Zu}}^2 + \dot{\mathrm{H}}) + 3\,(\ddot{\mathrm{C}}\dot{\mathrm{Cu}}^2 + \dot{\mathrm{H}}) + (\ddot{\mathrm{C}}\dot{\mathrm{Ca}}^2 + \dot{\mathrm{H}}).$$

Enfin, à cette dernière, qui est assez compliquée, il est préférable de substituer la formule très-simple

$$\ddot{\mathrm{C}}\,(\dot{\mathrm{Zu}}, \dot{\mathrm{Cu}}, \dot{\mathrm{Ca}})^2 + \dot{\mathrm{H}}.$$

Le minéral serait alors *un carbonate bibasique d'oxyde de zinc, d'oxyde de cuivre et de chaux, combiné avec 1 atome d'eau.*

Si l'on observe que la formule de la malachite est

$$\ddot{\mathrm{C}}\,\dot{\mathrm{Cu}}^2 + \dot{\mathrm{H}},$$

on pourrait considérer aussi ce minéral comme une mala-

chite calcaréo-zincifère, dans laquelle l'oxyde de zinc et la chaux auraient été substitués à une certaine proportion d'oxyde de cuivre; il se rapprocherait même de la malachite, par sa pesanteur spécifique, par sa structure fibreuse et radiée, ainsi que par son mode de gisement, car il se trouve comme elle dans l'intérieur de druses où il a dû être formé postérieurement par des infiltrations ammoniacales contenant en dissolution divers produits de décomposition des minerais de zinc et de cuivre avec de la chaux.

Cependant il faut observer que la formule du minéral paraîtrait en contradiction avec quelques résultats de la chimie; il semblerait, en effet, que l'oxyde cuivrique ne se substituerait pas seulement à l'oxyde zincique et à la chaux, comme se substituent entre elles les diverses bases à 1 atome et non isomorphes, la magnésie, la potasse et la soude, lorsqu'elles entrent dans la composition d'un feldspath par exemple, c'est-à-dire en proportions telles, que la formule du feldspath reste la même; car, d'après les formules que nous avons proposées ci-dessus, l'acide cuivrique pourrait remplacer l'acide zincique et la chaux, *atome à atome*, et donner pour le minéral la formule de la malachite : O. Ce serait contraire aux idées si remarquables que M. Scheerer vient de publier dans les *Annales de Poggendorff* (année 1846, t. LXVIII, p. 316), sur un genre particulier d'isomorphisme auquel il a donné le nom d'*isomorphisme polymère*. D'après ces idées, en effet, l'eau doit être considérée comme jouant le rôle de base dans la plus grande partie des minéraux; de plus, dans *des composés isomorphes*, 1 *atome d'oxyde zincique ou de chaux peut être remplacé par* 3 *atomes d'eau, et* 1 *atome d'oxyde cuivrique par* 2 *atomes d'eau.*

En admettant ce principe, qui paraît résulter de l'étude et de l'analyse d'un grand nombre de substances minérales, on aurait, en désignant, comme M. Scheerer, par ($\dot{R}$) l'en-

semble des bases à 1 atome et de l'eau :

$$(\dot{R}) = 32{,}02\,\dot{Zn},\ 8{,}62\,\dot{Ca},\ 29{,}46\,\dot{Cu},\ 8{,}45\,H.$$

Il faut substituer à l'oxyde cuivrique et à l'eau leurs équivalents en oxyde zincique et en chaux, donnant lieu à des composés isomorphes ; d'où il résulte que l'oxygène correspondant égale $6{,}31 + 2{,}42 + 3{,}96 + 2{,}50 = 15{,}19$. Mais l'oxygène de l'acide carbonique égale 15,60.

Par conséquent, les quantités d'oxygène des bases et de l'acide étant égales, il paraîtrait préférable de considérer le minéral comme un *carbonate bibasique* représenté par la formule très-simple

$$\ddot{C}\,(R)^2.$$

Cette dernière formule nous semble devoir être préférée ; mais, quelle que soit celle qu'on adopte, la composition du minéral est intéressante, parce qu'elle fait connaître de nouveaux termes dans la série des hydrocarbonates de cuivre, de zinc et de chaux. Pour le cuivre, on connaissait bien déjà un hydrocarbonate bibasique, qui est la malachite ; on voit de plus que l'oxyde de cuivre peut entrer avec d'autres bases dans des composés de la formule

$$\ddot{C}\,(\dot{R})^2.$$

Pour le zinc, on a aussi des hydrocarbonates, soit naturels, soit artificiels ; mais, jusqu'à présent, on n'avait pas encore signalé celui qui est représenté par cette formule : cependant, en précipitant à froid une dissolution de sulfate de zinc par du sous-carbonate de soude, en lavant le précipité, et en le séchant à l'air, MM. Boussingault et Schindler ont obtenu des composés qui ne diffèrent que par la quantité d'eau ; car ils sont, d'après M. Boussaingault (1), de

$$2\,(ZnO\,CO)^2 + 3\,Aq,$$

et, d'après M. Schindler (2), de

$$2\,ZnO\,CO^2 + 2\,Aq.$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXIX, p. 284.

(2) GMELIN, *Traité de Chimie*, article ZINC.

Pour la chaux, on a formé, dans le laboratoire, et on a trouvé dans la nature des hydrocarbonates, $CaO\,CO^{2}+5\,Aq$ et $CaO\,CO^{2}+3\,Aq$, qui ont été étudiés par Daniel, le prince de Salm-Horshnar, M. Becquerel, M. Pelouze (1), et, dans ces derniers temps, par M. Scheerer (2); en outre, M. Petzholdt a donné le nom de *predazzite* à un hydrocarbonate de chaux et de magnésie ayant pour formule $2\,CaO\,CO^{2}+MgO\,CO+Aq$ (3). On voit donc qu'il y aurait de plus un hydrocarbonate bibasique d'une formule différente de celles qui précèdent.

Chessy.

M. Dufrénoy ayant bien voulu mettre à ma disposition un échantillon de la collection de l'École des Mines, classé au carbonate de zinc cuprifère, j'ai déterminé sa composition par un essai, et elle me semble conduire à la même formule que l'hydrocarbonate de Loktefskoï.

Cet échantillon provenait de la mine de cuivre de Chessy (Rhône); sa masse est du carbonate de zinc ou une calumine très-argileuse, de couleur jaune, qui présente de petites cavités : dans leur intérieur on peut observer des fibres soyeuses d'une couleur vert pomme un peu bleuâtre, formant des mamelons radiés et qui sont groupés en faisceaux, comme cela a lieu pour la pyrophillite de l'Oural. J'ai reconnu, par un essai, que cette substance doit avoir la même formule que la première, et qu'elle contient seulement un peu moins de chaux.

Si l'on admet que la quantité d'acide carbonique est telle que son oxygène soit égal à l'oxygène des bases, on peut facilement la calculer, et l'on trouve qu'elle doit être de 20,03; par suite, on trouve : eau par différence = 7,62.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLVII, et t. XLVII, page 301.

(2) Scheerer, *Annales de Poggendorff*, 1846, t. LXVIII, p. 381.

(3) Petzholdt, *Beitrage zur geognosie der Tyrol*, p. 194.

Ces nombres ne diffèrent pas beaucoup de ceux de l'analyse précédente, et paraîtraient conduire encore aux mêmes formules : car on a :

			Oxyg.	Rapp.	Équiv. isomorphes.			
Acide carbonique et eau.	27,65	100						
Somme des oxydes......	72,35							
Acide carbonique.......	19,88	C.	14,57	2	1		14,57	1
Oxyde zincique........	41,19	8,12	....		1	8,12	14,88	1
Chaux...	2,16	0,61	14,57	2	1	0,61		
Oxyde cuivrique.... ...	29,00	5,84	....		$\frac{2}{3}$	3,90		
Eau..............	7,62	C.	6,77	1	$\frac{1}{3}$	2,25		

Temperino.

Enfin, je dois à l'obligeance de M. Burat plusieurs échantillons de blende ligniforme, provenant de la mine de cuivre de Temperino, en Toscane, et qui me paraissent renfermer aussi le minéral dont l'étude nous occupe en ce moment. Dans les cavités de cette blende, on observe, en effet, des filaments radiés, soyeux, à éclat perlé, qui sont d'un bleu turquoise clair ; ils sont souvent engagés dans de la chaux carbonatée spathique, et ils peuvent même être assez intimement mélangés avec elle pour la colorer en quelque sorte en bleu : la densité de cette chaux carbonatée est de 2,913.

Il ne m'a pas été possible d'avoir la matière fibreuse parfaitement pure ; car, après calcination, j'ai toujours remarqué des parties blanches formées uniquement de chaux caustique, tandis que, dans les deux analyses précédentes, toute la substance prenait une couleur noire bien uniforme : toutefois, en opérant sur des parties couleur bleue turquoise, aussi pures qu'il a été possible de me les procurer, mais qui étaient cependant mélangées de carbonate de chaux, j'ai trouvé pour un essai :

Eau et acide carbonique....	39,16
Oxyde zincique (diff.)......	26,98
Oxyde cuivrique............	4,17
Chaux.....................	29,69

On voit qu'il doit y avoir beaucoup de carbonate de

chaux à l'état de mélange; mais, quoi qu'il en soit, il est probable que c'est un minéral ayant même formule que les deux précédents, mais qui proportionnellement contiendrait moins d'oxyde de cuivre et plus de chaux.

L'étude des collections de minéralogie du Jardin du Roi et de l'École des Mines m'a fait rencontrer encore un grand nombre de variétés du minéral que nous venons d'étudier; il est toujours fibreux, radié, formant un enduit ou en petits mamelons: les teintes de sa couleur, qui passe du vert au bleu turquoise clair à éclat nacré, varient sans doute avec la proportion des trois bases qui sont en combinaison : tous ces hydrocarbonates triples sont ordinairement classés comme calumine cuprifère, ou même comme malachite.

Les principales localités desquelles ce minéral provient sont les maremmes du Volteranois, en Toscane; il forme sur l'échantillon examiné des fibres radiées divergentes, d'un bleu turquoise clair à reflets nacrés, qui sont sur une gangue de quartz compacte avec du carbonate de zinc, de l'oxyde de fer et de l'oxyde de manganèse. On trouve encore d'autres échantillons venant de Framont, dans les Vosges, du Tyrol, de la Daourie et de la Sibérie; les substances qui sont associées avec ce minéral dans ces divers gisements indiquent toujours qu'il doit être le produit de la décomposition des minerais de cuivre et de zinc.

Nous observons qu'il ne faut pas confondre avec le minéral précédent certains carbonates de zinc cuprifères dont la teinte tire sur le vert, ou même sur le vert-olive, plutôt que sur le bleu; ils n'ont pas la structure fibreuse ni l'éclat nacré du minéral précédent, mais ils présentent une structure lamelleuse, ou bien ils sont cristallisés quelquefois même en rhomboèdres très-nets, et parfaitement transparents, comme on peut le voir sur un échantillon du Derbyshire, qui se trouve dans la collection de M. Adam.

Aurichalcite.

Parmi les minéraux connus, le seul qui me paraisse pouvoir être rapproché du précédent est l'*aurichalcite*, dont l'analyse a été faite avec beaucoup de soin par M. Boettger, dans le laboratoire de M. Rose (1). D'après la description donnée par M. Boettger, l'aurichalcite provient du même gisement (2), et ses propriétés physiques seraient identiques : la quantité d'oxyde de cuivre serait aussi la même, mais il ne fait pas connaître s'il a recherché la chaux; or je ferai observer que, d'après la marche qu'il a suivie dans son analyse, en traitant la liqueur par le carbonate de soude, il a dû nécessairement précipiter en même temps la chaux et l'oxyde de zinc: le nombre 45,73, qu'il regarde comme oxyde de zinc, pourrait donc bien être de l'oxyde de zinc et du carbonate de chaux. Quoi qu'il en soit, en ajoutant l'oxyde de zinc 32,02 de mon analyse avec le carbonate de chaux 15,39, on retrouve 47,41, ce qui ne diffère pas trop du nombre 45,73, qui représente l'oxyde de zinc dans l'analyse de M. Boettger, si l'on considère surtout que les substances qui ont servi à l'analyse n'appartenaient pas au même échantillon minéralogique.

Enfin, il ne serait pas impossible que le minéral désigné par M. Zinken sous le nom de *kalkmalachite* (3), et pour lequel M. Haïdinger (4) propose la formule

$$Co^2(\dot{C}u, \dot{C}a) + x\,Aq,$$

fût une variété de celui que nous venons d'étudier; car il possède à peu près les mêmes propriétés physiques, et, de plus, les sulfates de chaux et de fer ne paraissent devoir

---

(1) *Annales de Poggendorff*, tome XLVIII.

(2) Loktewsk, dans l'Altaï, est probablement la même localité que Loktefskoï.

(3) Rammelsberg, *Premier Supplément*, page 94.

(4) Haïdinger, *Minéralogie*.

être considérés que comme des substances étrangères mélangées.

D'après ce qui précède, on voit que le minéral dont nous venons de faire connaître la composition, quoique se trouvant en petite quantité dans la nature, se rencontre cependant dans un grand nombre de localités, principalement dans les filons contenant des minerais de cuivre et de zinc. Comme il paraît former une espèce minérale bien définie et nouvelle, je proposerai de lui donner le nom de M. Burat, qui m'a permis de l'étudier en mettant à ma disposition tous les échantillons de sa collection de minéralogie.

Sur un problème de la dérivation linéaire des courants électriques;

PAR M. POGGENDORFF.

(TRADUIT PAR M. A. BERTIN.)

Extrait des *Annales de Poggendorff*, tome LXVII, page 273.

Jusqu'à ces derniers temps on n'a considéré, dans la dérivation des courants électriques, que les cas où elle avait lieu en deux points seulement, cas dont le plus général est celui que j'ai traité dernièrement et que j'ai appliqué à la détermination de la force électromotrice des courants d'intensité variable (1). La méthode que j'ai employée s'applique facilement à toutes les piles connues.

Le problème est plus compliqué quand la dérivation a lieu en plus de deux points, et il semble, au premier coup d'œil, que les principes connus jusqu'ici ne suffisent plus pour sa solution. Un cas simple de cette espèce se présente lorsqu'on considère un courant divisé sur une certaine

(1) *Annales de Poggendorff*, t. LIV, p. 160.

étendue en deux branches, ces deux branches étant réunies par un fil transversal comme par un pont. On a alors quatre points de dérivation, et entre ces quatre points, six courants particuliers; et lorsque la résistance des fils et la force électromotrice du courant principal sont connues, on se demande naturellement quelle est l'intensité de ces six courants et la résistance générale de tout ce système de dérivation.

Il y a environ deux ans que M. le professeur W. Weber, de Leipzig, me fit remarquer les difficultés de la solution de ce problème, et me communiqua en même temps l'expression analytique de la résistance générale dont j'ai parlé. Ce sujet avait alors un intérêt purement théorique. Peu de temps après cependant, parut le Mémoire de M. Wheatstone (1), dans lequel une combinaison semblable à la précédente était décrite et recommandée comme galvanomètre différentiel. Bientôt après, j'eus l'occasion d'essayer cet appareil, et je le trouvai en effet, sous plusieurs rapports, préférable au galvanomètre de Becquerel à deux fils, dont je m'étais jusque-là servi pour la détermination de la résistance dans la boussole de sinus (2). L'application que recevait ainsi le système de dérivation dont j'ai parlé, devait en faire désirer une théorie détaillée. Je priai donc M. le professeur Weber de me communiquer les formules qui manquaient encore, avec les calculs qui y conduisent, ce qu'il fit aussitôt.

Depuis lors, M. Kirchoff, de Konigsberg, à la fin de son remarquable Traité *sur le passage d'un courant électrique à travers un plan*, a indiqué une méthode d'après laquelle notre problème sur la dérivation linéaire des courants électriques, peut être résolu d'une manière tout à fait générale (3). Cette méthode, déduite des principes d'Ohm, et

---

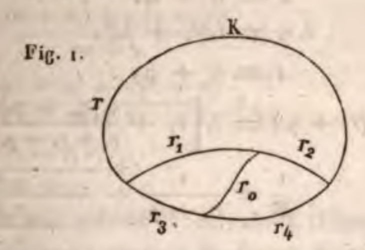
(1) *Annales de Poggendorff*, t. LXII, p. 535.

(2) *Rapports mensuels de l'Académie*, 1844, p. 299.

(3) *Annales de Poggendorff*, t. LXIV, p. 497.

qu'il faut regarder comme un progrès réel dans la galvanométrie théorique, conduit, même dans le cas qui nous occupe, à une solution plus courte que la solution particulière de M. Weber, et rend, par conséquent, celle-ci sous un certain rapport superflue. Cependant sa publication ne me paraît pas inutile, parce qu'elle ne repose sur aucun autre principe que ceux employés jusqu'à présent. Je vais donc, avec la permission de son auteur, l'exposer en peu de mots, et je mettrai à la suite la solution d'après la méthode de M. Kirchoff.

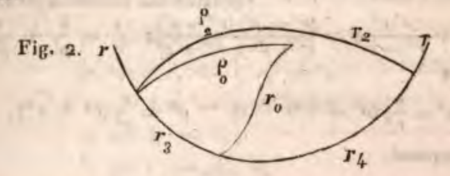
Fig. 1.



Le problème est le suivant : Dans le circuit figuré cidessus, qui renferme en k une force électromotrice, et dans lequel les résistances entre les quatre points de dérivation sont représentées respectivement par r, r_1, r_2, r_3, r_4, r_0, il faut déterminer les intensités correspondantes i, i_1, i_2, i_3, i_4, i_0, et la résistance générale R résultant des résistances r, r_1, r_2, r_3, r_4, r_0.

Pour cela supposons un des côtés du quadrilatère curviligne, par exemple le fil de résistance r_1, dédoublé en deux fils entièrement distincts, et dont l'un serait réuni au fil transversal.

Fig. 2.



On *peut supposer* cette division faite de telle sorte qu'elle

n'apporte aucun changement dans la résistance du système ni dans les intensités particulières (1). C'est ce qu'on exprime par les huit équations suivantes, dans lesquelles on a représenté par ρ_2 et ρ_0 les résistances des deux fils dans lesquels le fil de résistance r_1 a été décomposé :

$$(1) \qquad \frac{1}{r_1} = \frac{1}{\rho_2} + \frac{1}{\rho_0},$$

$$(2) \qquad i_1 = i_2 + i_0,$$

$$(3) \qquad i_2\rho_2 = i_0\rho_0,$$

$$(4) \qquad i_4 = i_3 + i_0,$$

$$(5) \qquad i_3 r_3 = i_0(r_0 + \rho_0),$$

$$(6) \qquad i = i_2 + i_4,$$

$$(7) \qquad i_2(r_2 + \rho_2) = i_4\left[r_4 + \frac{r_3(r_0 + \rho_0)}{r_3 + r_0 + \rho_0}\right],$$

$$(8) \qquad \frac{1}{R} = \frac{1}{r_2 + \rho_2} + \frac{1}{r_4 + \frac{r_3(r_0 + \rho_0)}{r_3 + r_0 + \rho_0}}.$$

Par l'élimination, on trouve, pour les expressions des deux quantités auxiliaires ρ_2 et ρ_0,

$$\rho_2 = \frac{r_3(r_2 + r_4) + r_0(r_3 + r_4)}{r_4(r_1 + r_3) + r_0(r_3 + r_4)} \cdot r_1,$$

$$\rho_0 = \frac{r_3(r_2 + r_4) + r_0(r_3 + r_4)}{r_3 r_2 - r_4 r_1} \cdot r_1;$$

(1) Faisons, en passant, la remarque suivante : Si l'on a un fil de résistance r, divisé en deux branches de résistance r' et r'', et qu'on veuille dédoubler le fil r en deux autres de résistance ρ' et ρ'', sans changer la résistance générale du système, il faut pour cela, comme on le voit aisément, satisfaire aux deux équations suivantes :

$$r + \frac{r'r''}{r' + r''} = \frac{(r' + \rho')(r'' + \rho'')}{r' + \rho' + r'' + \rho''}; \quad \frac{1}{r} = \frac{1}{\rho'} + \frac{1}{\rho''};$$

d'où l'on tire

$$\rho' = \frac{r}{r''}(r' + r'') \quad \text{et} \quad \rho'' = \frac{r}{r'}(r' + r''),$$

et, par conséquent,

$$\frac{\rho'}{\rho''} = \frac{r'}{r''}.$$

et, par suite,

$$(9)\ R = \frac{r_1r_3(r_2+r_4)+r_2r_4(r_1+r_3)+r_0(r_1+r_2)(r_3+r_4)}{(r_2+r_4)(r_1+r_3)+r_0(r_1+r_2+r_3+r_4)} = \frac{\nu}{\omega},$$

$$(10)\ i = \frac{k}{r+R} = \frac{k}{r+\frac{\nu}{\omega}} = \frac{\omega}{r\omega+\nu}.k,$$

$$(11)\ i_1 = \frac{r_3(r_2+r_4)+r_0(r_3+r_4)}{r\omega+\nu}.k,$$

$$(12)\ i_2 = \frac{r_4(r_1+r_3)+r_0(r_3+r_4)}{r\omega+\nu}.k,$$

$$(13)\ i_3 = \frac{r_1(r_2+r_4)+r_0(r_1+r_2)}{r\omega+\nu}.k,$$

$$(14)\ i_4 = \frac{r_2(r_1+r_3)+r_0(r_1+r_2)}{r\omega+\nu}.k,$$

$$(15)\ i_0 = \frac{r_3r_2-r_4r_1}{r\omega+\nu}.k.$$

D'après la méthode de M. Kirchoff, il faut premièrement, pour chaque circuit continu renfermé dans le système, faire la somme algébrique des produits des intensités par les résistances, et égaler cette somme soit à la force k, soit à o, dans le cas où le circuit ne contiendrait aucune force électromotrice; et secondement, égaler à o les sommes algébriques des intensités des courants, qui se rencontrent en un même point. L'incertitude qu'on pourrait avoir sur le signe à donner à chaque intensité disparaît quand on convient de regarder comme positive une direction déterminée du courant, à travers tout le système. Dans le cas présent, où il y a trois circuits continus, on établit de cette manière les six équations suivantes:

$$\text{(I)}\quad ir + i_1r_1 + i_2r_2 = k,$$

$$\text{(II)}\quad ir_1 + i_0r_0 - i_3r_3 = 0,$$

$$\text{(III)}\quad i_2r_2 - i_4r_4 - i_0r_0 = 0,$$

$$\text{(IV)}\quad i_0 = i_1 - i_2,$$

$$\text{(V)}\quad i_4 = i - i_2,$$

$$\text{(VI)}\quad i_3 = i - i_1.$$

On en déduit, par l'élimination, les six valeurs précédentes des intensités, de même que celle de R, pourvu qu'on prenne pour i une fraction dont le dénominateur ne peut être autre chose que $r+\mathrm{R}$.

Les équations (9) à (15) donnent lieu à diverses conséquences :

Premièrement, par rapport à la valeur de R. Quand on y fait $r_0 = 0$, elle se réduit à

$$\mathrm{R} = \frac{r_1 r_3}{r_1 + r_3} + \frac{r_2 r_4}{r_2 + r_4},$$

qui est évidemment la résistance des deux anses figurées par les fils $r_1\, r_3$ et $r_2\, r_4$. Si l'on pose $r_0 = \infty$, on obtient

$$\mathrm{R} = \frac{(r_1 + r_2)(r_3 + r_4)}{r_1 + r_2 + r_3 + r_4};$$

c'est-à-dire la résistance d'une anse figurée par les fils $(r_1 + r_2)$ et $(r_3 + r_4)$. Si l'on suppose, en outre, $r_2 = nr_1$, et $r_4 = nr_3$, l'expression de R se réduit à

$$\mathrm{R} = \frac{(1 + n) r_1 r_3}{r_1 + r_3},$$

valeur que l'on trouve également pour R quand on prend $r_2 = nr_1$ et $r_4 = nr_3$, sans supposer $r_0 = \infty$.

Mais, dans cette hypothèse, i_0 se réduit à zéro, aussi bien que dans le cas où $r = \infty$, parce qu'alors $\nu = \infty$ et $\omega = \infty$. Aussitôt donc que l'intensité du courant devient nulle dans le fil transversal, il n'a plus d'influence sur la résistance R.

Si, pour abréger, on met l'équation (9) sous la forme

$$\mathrm{R} = \frac{a + r_0 b}{d + r_0 c},$$

et par suite, dans le cas de $r_0 = \infty$,

$$\mathrm{R} = \frac{b}{c},$$

et si l'on représente par δ la différence

$$\frac{a + r_0 b}{b + r_0 c} - \frac{b}{c} = \frac{ac - bd}{(d + r_0 c) c},$$

on voit que δ ou $ac - bd$ n'est jamais positif, et par conséquent que la valeur de R devient plus grande par un accroissement infini de r_0; c'est-à-dire que la résistance du système avec le fil transversal, tant qu'il est parcouru par un courant, est toujours moindre que sans ce fil. On voit de même qu'elle est diminuée quand on annule r_0.

Des équations (10) à (15) résultent les suivantes :

(16) $$i_0 = i_1 - i_2,$$

(17) $$i_0 = i_4 - i_3,$$

(18) $$i_0 r_0 = i_2 r_2 - i_4 r_4,$$

(19) $$i_0 r_0 = i_3 r_3 - i_1 r_1;$$

relations qui se présentent ici comme des corollaires, tandis qu'elles servent de point de départ dans la méthode de M. Kirchoff.

Enfin on a encore, outre plusieurs relations semblables,

(20) $$\frac{i_0}{i} = \frac{r_3 r_2 - r_4 r_1}{\omega}.$$

Quant à ce qui concerne i_0, ou l'intensité dans le fil transversal, qui, dans le galvanomètre différentiel de Wheatstone, est employée pour indiquer l'égalité des deux résistances, on voit par l'équation (15), comme l'expérience l'indique, qu'elle peut être nulle, positive ou négative, selon le signe de la différence $r_3 r_2 - r_4 r_0 r_4 r_1$, et il est clair en même temps que, dans les deux derniers cas, elle est d'autant plus grande que k est plus grand ou $r\omega + \nu$, plus petit. Cependant on ne peut déduire de là aucune comparaison rationnelle entre ce galvanomètre différentiel et celui de Becquerel, car la sensibilité des deux instruments ne résulte pas des mêmes éléments.

Quoique les déductions précédentes reposent sur des principes dont l'exactitude ne peut souffrir aucun doute, il nous a paru intéressant, au professeur Weber et à moi, de faire quelques mesures, pour voir jusqu'à quel point les phénomènes sont d'accord avec la théorie.

Le professeur Weber s'est servi pour cela d'un courant magnéto-électrique. Il fit ses observations en deux jours avec un magnétomètre bifile, dont la durée de l'oscillation était de trente-huit secondes. Dans le milieu de chaque oscillation on approchait rapidement une bobine de fil d'un fort barreau aimanté : il en résultait un courant induit qui, en se propageant à travers le multiplicateur du magnétomètre bifile, donnait à l'aiguille oscillante comme un choc, dans le sens où elle se mouvait déjà. Après trois ou quatre chocs semblables, l'amplitude de l'oscillation atteignait son maximum, parce que, à partir de ce moment, l'aiguille réparait à chaque choc, juste la perte du mouvement qu'elle avait faite pendant son oscillation. Cette valeur maximum de l'arc d'oscillation peut évidemment être prise pour la mesure du courant induit, parce qu'on peut la déterminer très-exactement en prenant la moyenne d'un grand nombre d'observations.

La Table suivante donne les intensités du courant ou les tangentes des oscillations toujours très-petites, exprimées en parties de l'échelle, pour le cas où l'on a intercalé dans le circuit, soit uniquement le fil de l'inducteur et du multiplicateur, dont la résistance est représentée par r, soit en outre de longs fils de cuivre, et, par suite, les résistances $r+r_1$, $r+r_2$, $r+r_3$, $r+r_4$, $r+r_0$, $r+\text{R}$. Quant aux mesures de la résistance r, celles qui ont été faites le premier jour sont contenues dans la colonne I, et celles du second jour dans la colonne VII.

NUMÉROS des oscillations.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
	INTENSITÉS.							
	r	$r+r_1$	$r+r_3$	$r+r_2$	$r+r_4$	$r+r_0$	r	$r+R$
4	553,0	463,0	385,0	418,00	413,25	482,00	555,50	423,80
5	553,5	462,7	385,0	418,00	413,25	482,00	555,50	423,80
6	553,0	462,15	384,5	418,00	413,25	481,75	555,00	423,15
7	552,5	461,85	384,5	418,00	413,50	481,00	555,00	422,75
8	552,5	461,65	384,0	418,00	413,25	480,25	555,50	422,10
9	552,0	462,10	383,5	417,50	412,75	480,00	555,75	422,90
10	551,0	"	383,5	417,00	412,50	480,50	555,75	423,25
11	550,5	"	383,0	417,00	412,75	481,50	555,50	423,30
12	551,5	"	383,5	417,00	412,90	481,25	555,05	423,15
13	552,5	"	"	416,50	412,80	480,25	555,10	"
Moyennes.	552,15	462,24	384,06	417,50	413,02	481,05	555,36	423,14

Puisque, d'après toutes ces mesures, la force électromotrice reste la même, si l'on prend en outre, pour base des calculs, la moyenne des deux colonnes I et VII, c'est-à-dire 553,75, on trouve, en suivant la loi d'Ohm, les expressions suivantes :

$$\frac{k}{r} = 553{,}75, \qquad \frac{k}{r + r_3} = 384{,}06,$$

$$\frac{k}{r + r_2} = 462{,}24, \qquad \frac{k}{r + r_4} = 413{,}02,$$

$$\frac{k}{r + r_2} = 417{,}50, \qquad \frac{k}{r + r_0} = 481{,}05.$$

On en déduit

$$r_1 = 0{,}1979 . r,$$
$$r_2 = 0{,}3263 . r,$$
$$r_3 = 0{,}4418 . r,$$
$$r_4 = 0{,}3407 . r,$$
$$r_0 = 0{,}1511 . r.$$

Au moyen de ces valeurs on trouve, par l'équation (9),

$$R = 0{,}30675 . r.$$

L'observation donne

$$\frac{k}{r} = 553{,}75, \qquad \frac{k}{R + r} = 423{,}14;$$

d'où

$$R = 0{,}30867 . r,$$

ce qui s'accorde assez bien avec la théorie.

Mes expériences ont été faites avec une petite pile de Grove de 3 éléments, et comme la résistance R avait été suffisamment examinée par M. le professeur Weber, j'ai dirigé mes recherches principalement sur les intensités dans les diverses parties du système. C'est pourquoi je n'ai pas déterminé la résistance de la pile, et, par conséquent, ce qui, dans le tableau suivant, est exprimé par r, est simplement une longueur de fil ajoutée, et non la résistance totale du courant simple. Les fils du système remplaçaient tous ceux de mon appareil mesureur de la résistance (Widerstandsmesser), auquel j'ai donné depuis longtemps une disposition telle, qu'on peut disposer de huit fils de chacun 100 pouces français de longueur, et les combiner à son gré. Après que six de ces fils eurent été combinés les uns avec les autres, d'une manière convenable pour le problème précédent, et réunis avec la pile, une boussole de sinus fut successivement placée sur chacun d'eux, et chaque fois on diminua la longueur de ce fil d'une quantité correspondant à la résistance préalablement déterminée de cet instrument.

Le tableau suivant donne les résistances de ces fils, et plus bas les intensités observées des courants qui les parcourent :

TEMPS.	INTENSITÉS DANS					
	$r = 50,2$	$r_0 = 16,4$	$r_1 = 8,2$	$r_3 = 60,2$	$r_2 = 40,2$	$r_4 = 10,2$
h m 10.53....	49°. 6′					
11. 3....	....	19°. 0′				
6....	49. 4					
11....	....	18.56				
14....	49 3					
17....	....	18.57				
22....	49. 5					
36....	....	....	....	....	....	29°.48′
46....	....	....	....	....	15°.14′	
54....	....	....	....	10°. 5′		
12. 2. ..	....	....	36°. 2′			
7....	49.14					
11....	....	19. 1				
19....	....	....	36. 2			
26....	....	....	....	....	15°.11′	
32....	....	....	....	9.54		
38....	....	....	....	....	....	29°.51′
45....	49.11					
50....	....	19. 1				

L'accord de ces nombres avec la théorie deviendra manifeste par la comparaison suivante :

D'après les équations (2), (4) et (6), on doit avoir

$$i_1 + i_3 = i_2 + i_4 = i;$$

or on a

$$i_1 = \sin 36^\circ\ 2' = 0,58826$$
$$i_3 = \sin\ 9^\circ\ 54' = 0,17193$$
$$0,76019 = \sin 49^\circ\ 29';$$
$$i_2 = \sin 15^\circ\ 11' = 0,26191$$
$$i_4 = \sin 29^\circ\ 51' = 0,49773$$
$$0,75964 = \sin 49^\circ\ 26'.$$

Ces résultats s'accordent entre eux d'une manière presque parfaite, mais ils sont, en moyenne, plus grands de 15 minutes que la moyenne 49°12',5 des deux valeurs de i mesurées en dernier lieu.

On a encore, d'après les équations (16) et (17),

$$i_0 = i_1 - i_2 = i_4 - i_3.$$

L'observation donne

$$\begin{aligned} i_1 &= \sin 36^\circ\ 2' = 0{,}58826 \\ i_2 &= \sin 15^\circ\ 11' = \underline{0{,}26191} \\ &\qquad\qquad 0{,}32635 = \sin 19^\circ\ 3'\,; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i_4 &= \sin 29^\circ\ 51' = 0{,}49773 \\ i_3 &= \sin\ 9^\circ\ 54' = \underline{0{,}17193} \\ &\qquad\qquad 0{,}32580 = \sin 19^\circ\ 1'\,; \end{aligned}$$

valeurs qui s'accordent presque parfaitement entre elles et avec la théorie.

D'après les équations (18) et (19), on doit avoir

$$i_0 r_0 = i_2 r_2 - i_4 r_4 = i_3 r_3 - i_1 r_1.$$

Il résulte de l'observation

$$\begin{aligned} i_0 r_0 &= 5{,}34, \\ i_2 r_2 - i_4 r_4 &= 5{,}47, \\ i_3 r_3 - i_1 r_1 &= 5{,}63; \end{aligned}$$

de même que

$$\begin{aligned} i_2 r_2 + i_1 r_1 &= 15{,}38, \\ i_4 r_4 + i_3 r_3 &= 15{,}53. \end{aligned}$$

La différence est insignifiante.

L'équation (20) donne encore, en y mettant les deux valeurs de $r_3\, r_2 - r_4\, r_1$ et de ω, qui sont respectivement 2336,40 et 5395,68 :

$$i_0 = 19^\circ\ 7',5, \qquad \text{et} \qquad 19^\circ\ 5',5,$$

suivant qu'on prend pour i la dernière valeur ou la *moyenne* des quatre premières données par l'observation.

L'intensité mesurée directement est

$$i_0 = 19^\circ\, 1', \qquad \text{ou} \qquad 18^\circ\, 58'.$$

Enfin, il est possible de déduire des mesures précédentes la valeur de R, quoique nous ne l'ayons pas eue immédiatement en vue. On a en effet, d'après les équations (10) et (11),

$$i\mathrm{R} = i_1 r_1 + i_2 r_2 + i_3 r_3 + i_4 r_4.$$

Les valeurs rapportées dans le tableau précédent pour r_1, r_2, r_3, r_4, r_0 donnent

$$\mathrm{R} = \frac{\nu}{\omega} = \frac{108806,896}{5395,68} = 20,165,$$

et il résulte de l'expérience,

$$i_1 r_1 + i_2 r_2 = 15,38, \qquad \text{et} \qquad i_4 r_4 + i_3 r_3 = 15,53.$$

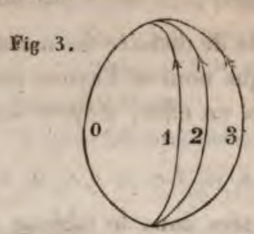
En divisant la moyenne 15,45 de ces deux nombres par le sinus de $49^\circ 11'$, qui est la dernière valeur trouvée pour i, on trouve

$$\mathrm{R} = 20,41.$$

Si l'on remarque combien cette méthode d'observation comporte d'erreurs, et quelles variations subissent les courants électriques les plus constants; si l'on remarque qu'ici le courant, pendant une activité de deux heures, a été dix-neuf fois interrompu, on pourra, je crois, regarder comme suffisant l'accord de l'expérience avec la théorie, quoique, d'un autre côté, je ne doute pas que, si cela était nécessaire, on ne pût atteindre, dans ces mesures, un plus grand degré d'exactitude.

Nota. — Un avantage considérable de la méthode de M. Kirchoff consiste en ce que, dans le cas où les différentes parties d'un circuit complexe contiennent plusieurs forces électromotrices, elle rend inutile le calcul des courants partiels de chacune de ces forces, et de leur superposition,

et elle fait trouver de suite les intensités effectives; ce qui simplifie le problème.



Ainsi, par exemple, dans le problème que j'ai examiné dernièrement (*Annales*, t. LIV, p. 160), où l'on considère plusieurs piles, 1, 2, 3, etc., réunies par un fil commun, et où, par conséquent, le même système renferme plusieurs forces électromotrices, avec deux points de dérivation, on a immédiatement, d'après les notations dont je me suis servi :

$$
\begin{aligned}
Jr + J'r' &= K',\\
Jr + J''r'' &= K'',\\
Jr + J'''r''' &= K''',\\
&\dots\dots\dots\\
J' + J'' + J''' + \dots &= J;
\end{aligned}
$$

d'où l'on déduit aussitôt, par l'élimination, les expressions que j'ai données (p. 178) pour les intensités cherchées. L'identité des formules obtenues par ces deux méthodes justifie en même temps le principe de la superposition des courants partiels.

SUR LA CONVERSION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ EN ACIDE SULFURIQUE;

PAR M. DUMAS.

(Lu devant l'Académie des Sciences, dans la séance du 26 octobre 1846.)

Les voyageurs qui ont visité Popayan décrivent avec intérêt l'admirable cascade que le Rio de Pasambio ou *Rio-Vinagre* produit à quelque distance des bouches du volcan

de Puracé d'où il sort, quoique l'eau brisée par la chute répande au loin des gouttelettes acidulées qui ne permettent pourtant pas un long séjour près du vaste amphithéâtre de trachyte au milieu duquel la cascade se précipite.

MM. de Humboldt et Boussingault ont montré que cette eau acide du Rio-Vinagre renferme de l'acide sulfurique libre, ainsi que de l'acide chlorhydrique, libre aussi.

Sans m'arrêter, pour le moment, à l'examen des causes qui ont pu donner naissance à l'acide chlorhydrique libre qui se montre là, comme dans beaucoup d'autres volcans, je viens fixer l'attention sur la production d'acide sulfurique qui s'y manifeste.

Elle se reproduit dans une localité très-remarquable, sur laquelle l'attention de l'Académie a été récemment appelée; je veux parler des fumaroles qui caractérisent les lagoni de la Toscane. Des bouches ouvertes dans le sol, d'où se dégage sans cesse de la vapeur aqueuse entraînant l'acide borique qu'on y exploite, sort aussi de l'hydrogène sulfuré en petite quantité.

Or l'expérience apprend que ces vapeurs ou l'eau qu'elles entraînent, quoique privées d'acide sulfurique libre, produisent bientôt, en tombant sur le sol, du sulfate de chaux, au moyen du carbonate de chaux que celui-ci renferme.

Il est évident que l'hydrogène sulfuré a donné naissance à l'acide sulfurique qui a produit ce sulfate de chaux si commun autour des fumaroles, et que l'analyse indique dans les boues des lagoni, dans l'eau qui les détrempe, et dans l'acide borique qui provient des exploitations qui s'effectuent dans ces localités remarquables.

J'ai retrouvé cette production de sulfate de chaux ou de sulfate métallique dans un établissement célèbre à juste titre, et où elle avait déjà fixé l'attention de notre confrère M. Francœur; je veux parler des bains sulfureux d'Aix, en Savoie.

Les salles dans lesquelles l'eau est distribuée pour l'administration des bains, et surtout pour celle des douches, sont, pour la plupart, construites en pierre calcaire ; peu à peu, leurs parois se boursouflent et se recouvrent de cristaux de gypse. Cette production de sulfate de chaux marche assez vite pour qu'on ait été conduit à substituer la brique au calcaire dans les constructions nouvelles.

Les portes ne peuvent recevoir, sans inconvénient, des ferrures ordinaires, tant l'érosion du fer, et sa conversion en sulfate de fer y est rapide. On les munit généralement de gonds ou de verrous en cuivre, métal qui résiste mieux que le fer, mais qui n'en est pas moins converti à la longue en sulfate de cuivre.

Les eaux d'Aix nous offrent donc les mêmes phénomènes que les lagoni de la Toscane.

Mais il s'en présente un autre qui, jusqu'ici, n'a été remarqué que dans cette localité. Les rideaux de toile qui, dans les piscines, servent à isoler les malades, s'imprègnent très-rapidement d'acide sulfurique libre. Au bout de quelques semaines, la présence de cet acide s'y manifeste de la manière la plus évidente. La toile qui les forme en est profondément altérée, et si on la conserve, sans la laver, dans une boîte ou dans un flacon, elle se désagrége spontanément, et tombe en poudre au moindre frottement.

Cependant j'ai constaté que les vapeurs des eaux d'Aix ne contiennent pas d'acide sulfurique. Un vase, contenant de la teinture de tournesol, peut rester exposé à leur influence sans que celle-ci éprouve les effets que l'acide sulfurique ne manquerait pas d'y produire. Un vase contenant du chlorure de barium n'y manifeste aucun trouble au bout de quelques jours.

Mais la quantité d'acide sulfurique dont les linges s'imprègnent au contact de ces mêmes vapeurs est si grande, cependant, qu'il a fallu renoncer dans cet établissement,

pour l'administration des bains de vapeur, aux caisses doublées de toile, qu'on avait d'abord mises en usage. La toile était trop rapidement détruite.

Ainsi, comme l'avaient du reste reconnu MM. Bonjean et Francœur, la vapeur des eaux d'Aix ne contient pas d'acide sulfurique libre, encore bien que la présence de cet acide se manifeste de toutes parts dans les points qu'elle touche (1).

J'en ai conclu que l'acide sulfurique devait se produire aux dépens de l'hydrogène sulfuré et sous l'influence de causes particulières.

Parmi ces causes, la plus frappante consistait évidemment dans le fait même de l'intervention du tissu de toile, siége principal de la production de l'acide sulfurique libre.

J'ai cherché à reproduire les effets que les bains d'Aix m'avaient offerts, en soumettant l'hydrogène sulfuré à l'action de l'air, sous diverses conditions d'humidité ou de température, mais toujours avec le concours d'un tissu de toile.

En plaçant, dans un tube de verre, des bourres de toile, de lin ou de coton, et en dirigeant au travers du tube un courant d'air mêlé d'hydrogène sulfuré, je n'ai pas aperçu de production sensible d'acide sulfurique, quand les gaz étaient secs et la température ordinaire.

Le linge étant humide et les gaz étant maintenus à la température ordinaire, je n'ai pas aperçu de formation d'acide sulfurique dans le cas même où l'expérience avait été prolongée pendant quelques jours.

Mais, en élevant la température du tube où le linge humide se trouvait contenu, à 40 ou 50 degrés, et mieux encore, à 80 ou 90 degrés, j'ai constaté que l'acide sulfurique se forme en quantités très-notables au bout de quinze ou vingt heures. En prolongeant l'expérience, la proportion

---

(1) Vauquelin avait reconnu aussi la production de l'acide sulfurique, à l'aide de la vapeur de l'eau d'Enghien.

d'acide libre ainsi formé augmente proportionnellement à sa durée; et, au bout de quelques jours, les linges lavés à l'eau distillée lui communiquent une réaction acide très-manifeste, et la rendent capable de troubler fortement la dissolution de chlorure de barium.

Ainsi l'hydrogène sulfuré mêlé d'air, par le concours d'un corps poreux, et surtout du linge, et sous l'influence d'une température peu élevée, se convertit lentement en acide sulfurique.

Ce mode de combustion est tout à fait différent, comme on voit, de celui qui se manifeste quand on brûle l'hydrogène sulfuré au contact de l'air avec production de flamme. En pareil cas, comme on sait, il se produit de l'eau, de l'acide sulfureux, presque toujours un dépôt de soufre et des traces d'acide sulfurique.

Dans le cas où la combustion lente de l'hydrogène sulfuré s'effectue sous les conditions que je viens d'exposer, je n'ai aperçu ni acide sulfureux, ni soufre qui en est la conséquence, mais seulement de l'acide sulfurique.

Quand, au contraire, l'hydrogène sulfuré est dissous dans l'eau, et qu'on abandonne la dissolution au contact de l'air, une combustion lente se produit encore; mais elle donne essentiellement naissance à de l'eau et à du soufre qui se précipite. Toute le monde sait que ce dépôt de soufre caractérise essentiellement les eaux minérales sulfureuses qui, en arrivant à l'air, le présentent dans toutes les premières parties de leur parcours.

Enfin il est encore un autre mode de combustion de l'hydrogène sulfuré, qui ne peut pas être confondu non plus avec celui que je viens de décrire : c'est celui qui a été observé par notre confrère M. Thenard. Du charbon ayant été imprégné d'hydrogène sulfuré gazeux, en le portant dans du gaz oxygène, on le vit s'échauffer, produire un dépôt de soufre, et donner bientôt naissance à une explosion, avec production d'eau et d'acide sulfureux.

Certains corps poreux, le linge en particulier, ont la propriété de déterminer la conversion de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique, dans des conditions de température peu éloignées de la température ordinaire.

Je ferai voir, dans une autre Note, comment les métaux déterminent la formation des sulfates en présence de l'hydrogène sulfuré et de l'air. Le phénomène est assez compliqué.

Mais en me bornant, pour le moment, à considérer cette facile conversion de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique sous l'influence de l'air et des matières poreuses, je demande à l'Académie la permission de lui présenter les deux remarques suivantes :

Dans les grandes villes, à Londres en particulier, on a remarqué que les masses de fer ou de fonte, exposées à l'air, éprouvent des érosions qu'on a attribuées à la présence du gaz sulfureux dans l'air; ce gaz sulfureux résulterait de la combustion de la houille dans la multitude de foyers domestiques ou industriels qui sont en activité dans cette immense ville. Cependant il ne serait pas inutile de s'assurer si l'hydrogène sulfuré qu'exhalent les nombreux égouts de la ville de Londres est étranger à la production de ces érosions, et à la formation des sulfates qui les accompagnerait.

Ces émanations d'hydrogène sulfuré, très-générales d'ailleurs, qui, à Paris comme à Londres, se manifestent d'une manière très-notable, peuvent donc devenir l'occasion de productions lentes d'acide sulfurique, et, par suite, de sulfates, là où des bases se rencontreront pour le saturer.

Ainsi, partout où des sulfates alcalins existent en contact avec des matières organiques, les observations de MM. Chevreul, Vogel et Lewy montrent qu'ils peuvent devenir l'origine et la source d'une production d'hydrogène sulfuré.

D'un autre côté, partout où l'hydrogène sulfuré et l'air

se trouvent en contact avec des débris humides des plantes, il se reformera de l'acide sulfurique et des sulfates.

Le soufre pourrait donc voyager, à travers l'air, des sulfates qui le renferment dans les grands amas d'eau, aux terres qui en ont besoin pour la végétation des plantes qu'elles alimentent, ou pour la production des animaux que celles-ci doivent nourrir.

En effet, il faut bien le faire remarquer, le soufre joue un rôle important dans la production de toutes les matières azotées des plantes et des animaux; elles en contiennent, terme moyen, la centième partie de leur poids.

Ainsi, 10 kilogrammes de matière azotée sèche, à peu près la quantité que renferme un homme de taille moyenne, contiennent 100 grammes de soufre; quantité importante à considérer, comme on voit.

Ceci revient à dire, en effet, que la population de la France représente très-sensiblement une quantité de soufre qui ne s'élève pas à moins de 2 millions de kilogrammes de soufre.

Or, si l'on voulait avoir une idée juste de la quantité de soufre qui existe dans la masse des animaux et des plantes qui recouvrent le sol de la France, il serait bien modéré de décupler cette quantité.

Un mouvement régulièrement produit à la surface du globe, qui amène continuellement dans les plantes ou dans les animaux qui l'habitent, des masses de soufre aussi considérables, doit être réglé par des lois dignes de la méditation de tous les amis de la philosophie naturelle.

Sans oser affirmer que j'aie découvert le procédé par lequel elles sont transportées, j'ai l'espoir que les remarques contenues dans cette Note contribueront à le faire connaître et à fixer au moins l'attention sur cet ordre de faits.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — OCTOBRE 1846.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL À MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	756,27	+11,5		755,90	+16,4		755,14	+17,7		755,81	+14,1		+17,7	+ 8,0	Quelques nuages......	N. N. O.
2	754,17	+14,1		753,41	+16,0		752,20	+17,5		750,93	+14,1		+17,6	+ 9,0	Quelques nuages	N. N. O.
3	751,83	+16,4		749,40	+17,4		750,51	+18,4		752,98	+12,4		+18,7	+14,0	Pluie................	N. O.
4	751,56	+10,8		750,07	+16,8		748,51	+14,7		746,62	+13,9		+17,3	+ 7,3	Nuageux..............	E. N. E.
5	746,95	+13,0		746,99	+16,7		746,54	+18,3		747,23	+14,7		+18,5	+12,7	Le ciel se découvre..	S.
6	751,64	+15,7		751,47	+17,1		750,77	+16,8		751,75	+16,0		+17,1	+12,7	Couvert..............	S. S. O.
7	749,70	+14,0		749,27	+16,8		748,38	+17,8		749,31	+13,3		+18,0	+13,7	Nuageux..............	S. O.
8	750,53	+14,4		751,26	+17,0		751,60	+17,0		753,86	+12,8		+17,8	+11,1	Nuageux	S. O.
9	755,11	+14,2		754,48	+17,6		753,31	+17,8		751,84	+12,9		+18,5	+10,8	Nuageux..............	S.
10	752,86	+17,0		753,48	+18,7		753,80	+19,4		756,56	+12,6		+19,8	+11,6	Couvert	S. S. O. fort.
11	754,56	+11,6		751,68	+15,2		748,23	+17,2		748,16	+13,4		+17,3	+ 8,3	Couvert..............	S. S. O.
12	748,22	+12,3		746,40	+14,2		745,43	+13,2		746,25	+10,5		+14,6	+ 9,6	Couvert..............	S.
13	749,23	+11,0		750,57	+12,8		751,77	+12,8		754,11	+ 9,9		+13,6	+ 9,0	Quelques éclaircies..	O. N. O.
14	750,38	+10,0		747,46	+10,5		743,31	+ 8,9		738,90	+10,6		+13,3	+ 6,8	Couvert..............	S. S. O.
15	737,66	+13,3		737,18	+15,4		736,51	+15,9		737,36	+11,8		+16,7	+11,1	Nuageux..............	S.
16	738,13	+11,7		738,13	+14,1		737,40	+15,4		737,89	+13,1		+15,4	+10,0	Couvert.	S. S. E.
17	742,53	+11,2		743,15	+13,5		743,57	+13,9		744,95	+11,8		+14,6	+10,7	Couvert	S. S. E.
18	744,71	+12,2		747,78	+15,4		749,34	+15,5		752,35	+10,8		+16,1	+11,6	Nuageux..............	S. O.
19	753,85	+ 9,9		753,19	+14,8		752,58	+17,1		752,26	+10,8		+17,0	+ 7,7	Nuageux..............	S. O.
20	749,07	+10,5		749,84	+12,9		750,29	+13,3		751,80	+ 8,8		+14,0	+ 8,5	Couvert..............	O.
21	744,74	+ 8,3		741,18	+ 9,8		740,26	+11,5		742,03	+ 7,9		+13,5	+ 6,3	Pluie................	S. violent.
22	743,54	+ 8,3		744,28	+11,2		744,63	+11,0		747,04	+ 6,7		+11,7	+ 6,9	Nuageux..............	S. O.
23	752,20	+ 8,2		753,69	+ 9,8		754,99	+10,2		756,48	+ 4,0		+10,7	+ 6,0	Très-nuageux.........	O.
24	752,74	+ 5,4		751,16	+ 9,0		749,91	+ 8,1		747,32	+ 8,0		+ 8,3	+ 1,2	Pluie................	S. E.
25	746,48	+ 8,0		747,50	+ 9,8		748,58	+ 9,8		751,10	+ 8,7		+10,7	+ 7,8	Couvert..............	O.
26	755,73	+ 7,2		756,54	+ 8,7		756,40	+10,0		758,30	+ 8,4		+10,5	+ 6,9	Couvert..............	N. N. O.
27	761,40	+ 8,4		761,58	+12,1		761,42	+11,8		762,09	+ 8,8		+12,4	+ 6,4	Nuageux..............	N. N. E.
28	760,66	+ 8,0		759,54	+10,6		758,73	+11,1		758,14	+ 9,0		+11,6	+ 6,7	Beau.................	N. N. E.
29	756,78	+ 8,4		756,37	+ 9,7		756 20	+ 9,5		757,19	+ 9,2		+ 9,6	+ 7,6	Couvert..............	N. N. E.
30	758,03	+ 9,9		758,44	+ 9,2		758,68	+ 9,2		759,43	+ 8,8		+10,2	+ 8,2	Couvert..............	N. E.
31	760,18	+ 8,2		760,20	+ 9,2		760,02	+ 9,5		760,36	+ 8,8		+ 9,6	+ 8,1	Brouillard...........	N. N. E.
1	752,06	+14,1		751,57	+17,1		751,08	+17,5		751,69	+13,7		+18,1	+11,1	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	746,83	+11,4		746,54	+13,9		745,84	+14,3		746,40	+11,2		+15,3	+ 9,3	... Moy. du 11 au 20	Cour. 8.722
3	753,86	+ 8,0		753,68	+ 9,9		753,62	+10,1		753,59	+ 8,0		+10,8	+ 6,6	... Moy. du 21 au 31	Terr. 7,125
	751,01	+11,1		750,70	+13,5		750,29	+13,9		750,66	+10,9		+14,6	+ 8,9	... Moyenne du mois...... + 11°,8	

TABLE DES MATIÈRES,

Tome XVIII. (3me Série.)

	Pages.
Mémoire sur la précipitation de l'or à l'état métallique; par M. BARRAL	5
Mémoire sur les équivalents chimiques du chlore, de l'argent et du potassium; par M. MAUMENÉ	41
Note sur les recherches de M. FAGET pour déterminer l'équivalent du chlore, qui sont citées, page 73, dans le Mémoire de M. *Maumené*	80
Sur la manière de former des mélanges liquides exerçant un pouvoir rotatoire d'intensité assignée; par M. BIOT	81
Action du soufre sur la potasse, la soude et leurs carbonates; par MM. M.-J. FORDOS et A. GÉLIS	86
Note sur quelques phénomènes rotatoires et sur quelques propriétés des sucres; par M. DUBRUNFAUT	99
Observations météorologiques du mois de juillet 1846	108
Recherches électrophysiologiques; par M. CH. MATTEUCCI	109
Expériences concernant la théorie des engrais; par M. F. KUHLMANN	138
De l'action délétère produite sur la végétation par les acides très-étendus, et l'urine étendue de beaucoup d'eau; par M. H. BRACONNOT	157
Note sur l'amidon normal des toiles de chanvre; par M. F. MALAGUTI	168

Pages.
Faits pour servir à l'histoire des nitrates et des nitrites; par M. Charles Gerhardt 178
Recherches sur les combinaisons du phosphore avec l'azote; par M. Charles Gerhardt 188
Observations de l'intensité du magnétisme terrestre en France, en Suisse et en Savoie; par M. A. Bravais 206
Recherches sur les relations des densités de vapeurs avec les équivalents chimiques; par M. A. Bineau 226
Mémoire sur un nouveau procédé de dosage du fer par la voie humide; par M. Frédéric Margueritte 244
Observations météorologiques du mois d'août 1846 256
Recherches sur de nouvelles combinaisons sulfurées du méthyle et de l'éthyle; par M. Auguste Cahours 257
Recherches sur les combinaisons azotées; par M. Aug. Laurent 266
Extrait d'une Lettre de M. L. Pilla à M. *Arago*, sur le tremblement de terre qui vient de bouleverser une partie de la Toscane 298
Note sur l'action réciproque des métaux et de l'acide sulfurique concentré; par M. E. Maumené 311
Rapport fait à l'Académie des Sciences sur un appareil construit par M. Ruhmkorff, pour faciliter l'exhibition des phénomènes optiques produits par les corps transparents, lorsqu'ils sont placés entre les pôles contraires d'un aimant d'une grande puissance; par M. Biot 318
Sur deux météores extraordinaires; par M. Élie Wartmann. 324
Sur un nouveau système de forage; par M. Fauvelle 328
Lettre de M. A. Levol à Messieurs les Rédacteurs des *Annales de Chimie et de Physique* 331
Observations météorologiques du mois de septembre 1846. 332
Recherches chimiques sur le mercure et sur les constitutions salines; par M. E. Millon 333
Expériences statiques sur la digestion; par M. Boussingault. 444

Pages.

Hydrocarbornate de zinc, de cuivre et de chaux, d'une composition nouvelle; par M. Delesse. 478

Sur un problème de la dérivation linéaire des courants électriques; par M. Poggendorff. 489

Sur la conversion de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique; par M. Dumas. 502

Observations météorologiques du mois d'octobre 1846. . . . 509

Table des matières du tome XVIII. 510

PLANCHES.

Pl. I. — Mémoire sur les équivalents chimiques du chlore, de l'argent et du potassium.

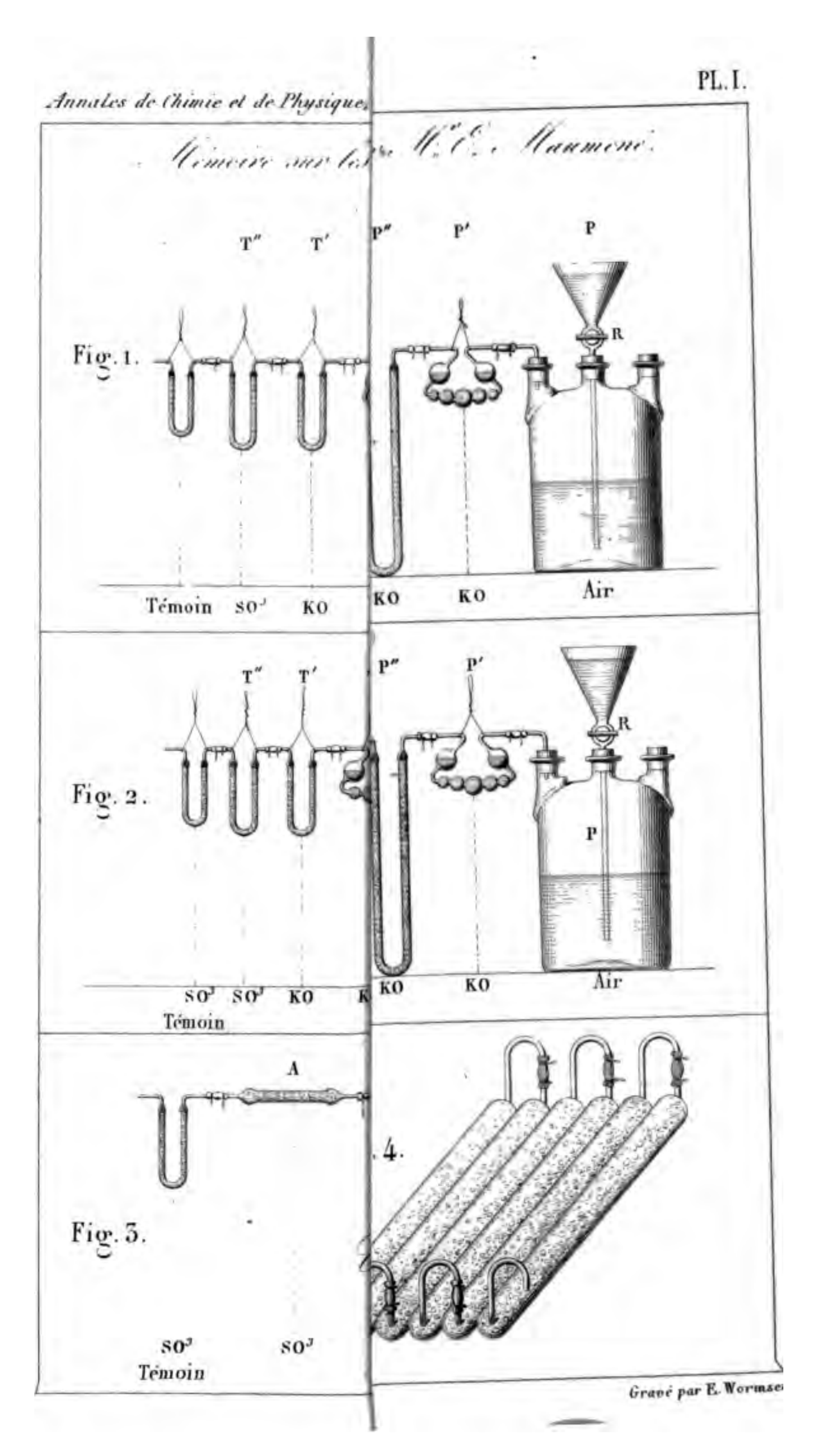
Pl. II. — Recherches électrophysiologiques.

Errata.

Page 89, note (1), *au lieu de* tome XIII, page 394, *lisez* tome VI, page 484.

FIN DE LA TABLE DU TOME DIX-HUITIÈME.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.



Gravé par E. Wormser

145

